
2209

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES,

PUBLIÉS,

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835,

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS,

AVEC LE CONCOURS
DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

TOME DEUX CENT QUARANTIÈME

DEUXIÈME PARTIE : AVRIL-JUIN 1955.

TABLES SEMESTRIELLES

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE

Quai des Grands-Augustins 55.

—

1955

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SEANCE DU LUNDI 4 AVRIL 1955.

PRÉSIDENCE DE M. Louis FAGE.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Ministre de l'Éducation nationale** adresse ampliation des décrets, en date du 12 mars 1955, portant approbation de l'élection que l'Académie a faite de M. **Théodore de Karman** et de Sir **Lawrence Bragg**, pour occuper dans la Section des Associés étrangers, deux des places nouvellement créées.

Il est donné lecture de ces décrets.

M. le **Président** informe l'Académie qu'à l'occasion des fêtes de Pâques, la prochaine séance hebdomadaire aura lieu le mercredi 13 avril au lieu du lundi 11.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Théorie des gaz*. XXI.
Note de M. **Jacques Duclaux**.

Calcul des coefficients de la loi d'action de masses dans l'hypothèse d'une condensation progressive des gaz sous l'influence de la pression.

Dans une Note précédente (1) j'avais indiqué qu'il était possible de rendre compte exactement de la compressibilité d'un gaz, par l'hypothèse d'une condensation progressive, en donnant des valeurs convenables aux coefficients K de la loi d'action de masses

$$C_1 C_n = K_n C_{n+1},$$

C_n désignant la concentration des assemblages de n molécules simples. Mais par suite de la difficulté des calculs je n'avais pas encore, après 55 approximations successives, les valeurs définitives des coefficients K et il subsistait entre le calcul et l'expérience des écarts, en moyenne de l'ordre du millième pour l'azote à $-131°$ sous des pressions de 25 à 58 atm.

---

(1) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2372.

Le calcul a été poursuivi et après 23 nouvelles approximations je suis arrivé à un résultat entièrement satisfaisant. Pour l'azote à —131°, 27 les valeurs des coefficients sont données par le tableau I.

TABLEAU I.

$\log K_1$....	2,2481	$\log K_6$....	1,8629	$\log K_{11}$...	1,8070	$\log K_{16}$...	1,7875
» K_2....	2,0505	» K_7....	1,8487	» K_{12}...	1,8002	» K_{17}...	1,7868
» K_3....	1,9468	» K_8....	1,8364	» K_{13}...	1,7950	» K_{18}...	1,7864
» K_4....	1,9049	» K_9....	1,8254	» K_{14}...	1,7915	» K_{19}...	1,7862
» K_5....	1,8792	» K_{10}...	1,8156	» K_{15}...	1,7890	» K_{20}...	1,7862

Au-delà ils sont constants. La comparaison du calcul et de l'expérience est donnée par le tableau II.

TABLEAU II.

Pression (atm).	PV obs.	PV calc.	Diff. $\times 10^4$.
25,29	0,4168	0,4169	+ 1
27,55	0,4067	0,4064	— 3
28,925	0,3992	0,3994	+ 2
31,73	0,3858	0,3857	— 1
33,65	0,37605	0,37595	— 1
35,72	0,3652	0,3652	0
36,52	0,3607	0,3607	0
37,96	0,3529	0,3528	— 1
44,98	0,3119	0,3121	+ 2
49,14	0,2868	0,2872	+ 4
51,73	0,2731	0,2732	+ 1
58,31	0,2422	0,2421	— 1

Il serait encore possible de diminuer un peu les écarts, mais ce ne serait pas une amélioration réelle car ils ne sont pas supérieurs aux erreurs expérimentales. De plus les nombres sont calculés en admettant pour le covolume la valeur 0,0020, et bien que cette valeur ait toujours donné des bons résultats elle n'est peut-être pas définitive.

Les unités sont les unités Amagat. Nous définissons comme concentration I le nombre total des molécules contenues dans 1 l à 0° sous la pression atmosphérique. Sous 25,29 atm le volume mesuré est 0,016481. Nous retranchons le covolume 0,0020 : il reste 0,014481. La concentration totale des molécules, supposées toutes isolées, est l'inverse de ce nombre ou 69,056. Les relations

$$C_1^2 = K_1 C_2, \quad C_1 C_2 = K_2 C_3, \quad \ldots, \quad C_1 + 2C_2 + 3C_3 + \ldots = 69,056$$

permettent de calculer les valeurs de tous les C.

Les valeurs des K forment une progression régulière; la variation rapide au début devient de plus en plus lente, et vers le vingtième terme les valeurs

tendent vers une limite. Cette variation est celle que l'on pouvait prévoir. La fixation d'une molécule simple sur un groupe déjà formé de 21 se fait dans les mêmes conditions que sur un groupe de 20, parce que la 21ᵉ molécule du groupe est trop loin de celle qui vient se fixer pour avoir sur elle aucune action.

Il reste à étendre ces résultats au même gaz aux autres températures, et ensuite aux autres gaz. Les études antérieures permettent d'affirmer qu'ils seront aussi satisfaisants, mais elles ne donnent pas les valeurs des K qui doivent être calculées directement à partir de l'expérience.

M. le **Secrétaire perpétuel** dépose sur le Bureau le premier volume d'un Ouvrage intitulé : *Opere di Macedonio Melloni,* ancien Correspondant de l'Académie, publié sous les auspices de l'Université de Parme et de la Société italienne de physique, par les soins de G. Polvani et G. Todesco.

M. **René Souèges** fait hommage d'une Notice intitulée : *Léon Guignard* (13 *avril* 1852-7 *mars* 1928), lue en la séance annuelle de l'Académie de pharmacie, le 5 janvier 1955.

M. **René Dujarric de la Rivière** fait hommage à l'Académie de son Ouvrage : *E.-I. Du Pont de Nemours, élève de Lavoisier.*

M. **Frédéric Riesz** adresse en hommage à l'Académie la troisième édition d'un Ouvrage qu'il a publié avec M. Béla Sz.-Nagy intitulé : *Leçons d'analyse fonctionnelle.*

DÉSIGNATIONS.

M. **Georges Darrieus** est désigné pour représenter l'Académie aux fêtes du Centenaire de l'**École polytechnique fédérale de Zurich,** qui auront lieu du 17 au 22 octobre 1955.

CORRESPONDANCE.

M. **Selman A. Waksmann**, élu Associé étranger, MM. **Jean Timmermans** et **Arne Tiselius**, élus Correspondants pour les Sections des Académiciens libres et des applications de la science à l'Industrie, adressent leurs remercîments à l'Académie.

Le Président du **Syndicat français des Textiles artificiels** adresse en hommage à l'Académie un exemplaire en bronze de la médaille frappée à l'effigie d'**Hilaire de Chardonnet.**

L'Académie est informée de la réunion du **XXVIIIe Congrès international de Chimie industrielle** à Madrid, du 23 au 31 octobre 1955, et du **IXe Congrès international du Froid**, à Paris, du 31 août au 15 septembre 1955.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Causalités et accidents de la découverte scientifique. Illustration de quelques étapes caractéristiques de l'évolution des sciences*, par René Taton.

2° *Les Maîtres de la pensée scientifique. Traité d'Optique*, par Isaac Newton.

3° Victor Thébault. *Parmi les belles figures de la Géométrie dans l'espace (Géométrie du Tétraèdre)*.

4° René Ibanez Varona. *Historia de los hospitales y asilos de puerto principe o Camagüey (Periodo colonial)*.

5° *Journal of the Chinese Chemical Society* (Taipai, Taiwan, China). Series II, Vol. I.

6° Station hydrobiologique, Ohrid (Yougoslavie). *Recueil des travaux*, nos 1-6.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Deux théorèmes sur les fonctions appartenant à la classe* $L_1(-\infty, \infty)$. Note de M. **Nicolas K. Artémiadis**, présentée par M. Jacques Hadamard.

Théorème 1. — *Hypothèses.* — La fonction $f(x)$ appartient à la classe $L_1(-\infty, \infty)$; $f(x)=0$ lorsque $x<0$; $f(0)>0$; si l'on désigne par

$$\varphi(\alpha)=\varphi_f(\alpha)=\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\, e^{i\alpha x}\, dx$$

la transformée de Fourier de $f(x)$, on suppose que sa partie réelle est non négative : $R_e\{\varphi(\alpha)\}\geqq 0$; on suppose $\int_0^{\delta} |[f(t)-f(0)]/t|\, dt<\infty$; on pose

$$g_x^f(t)=f(x+t)+f(x-t)-2f(x).$$

Conclusion. — Pour chaque valeur de x pour laquelle

$$|f(x)|<\infty \qquad \text{et} \qquad \int_0^{\delta}\left|\frac{g_x^f(t)}{t}\right| dt<\infty,$$

on a

$$|f(x)|\leqq f(0).$$

Démonstration. — Considérons un nombre réel quelconque τ, et la fonction $F(x)=f(x)\,e^{ix\tau}$. Si R est un nombre positif et $x_0>0$ une valeur de x pour

laquelle on a $|f(x_0)|<\infty$ et $\int_0^\delta |g^f_{x_0}(t)/t|\,dt<\infty$, on pose

$$I_R(x_0)=\frac{1}{2\pi}\int_{-R}^{R}\Phi(\alpha)\,[2-e^{i\alpha x_0}-e^{-i\alpha x_0}]\,d\alpha,$$

où par $\Phi(\alpha)$ on désigne la transformée de Fourier de la fonction $F(x)$. On trouve $\lim\limits_{R=\infty} I_R(x_0)=f(0)-F(x_0)$.

D'autre part on a $I_R(x_0)=(2/\pi)\int_{-R}^{R}\Phi(\alpha)\sin^2(\alpha x_0/2)\,d\alpha$ d'où

$$R_e\{\lim_{R=\infty} I_R(x_0)\}\geqq 0. \text{ Par conséquent } R_e F(x_0)\leqq f(0)$$

ou

$$R_e\{f(x_0)\,e^{i\tau x_0}\}\leqq f(0).$$

Si l'on choisit le nombre τ de telle façon que $x_0\tau+\arg\{f(x_0)\}=0$, on trouve $|f(x_0)|\leqq f(0)$.

THÉORÈME 2. — *Hypothèses*. — La fonction réelle $f(x)$ appartient à la classe $L_1(-\infty,\infty)$; $f(x)=0$ lorsque $x<0$; $\int_0^\infty f(x)\sin\alpha x\,dx$ ne s'annulle pas pour α réel et différent de zéro; l'intégrale $\int_{-\infty}^{\infty}|f(x)/x|\,dx$ existe et $\int_{-\infty}^{\infty}[f(x)/x]\,dx>0$.

Conclusion. — $|f(x)|<(2/\pi)\int_0^\infty[f(x)/x]\,dx$ presque partout.

Démonstration. — Posons $\Psi(\alpha)=\int_0^\infty f(x)\sin\alpha x\,dx$. Pour $0<\alpha<\infty$ on a ou bien $\Psi(\alpha)>0$ ou bien $\Psi(\alpha)<0$.

On trouve

$$\int_0^\infty \Psi(\alpha)\,d\alpha=\int_0^\infty\left[\frac{f(x)}{x}\right]dx.$$

Par conséquent :

$$\Psi(\alpha)>0 \quad \text{pour} \quad 0<\alpha<\infty,$$
$$\Psi(\alpha)<0 \quad \text{pour} \quad -\infty<\alpha<0.$$
$$\Psi(0)=0.$$

La fonction $\Psi(\alpha)\in L_1(-\infty,\infty)$. En effet on a

$$\int_{-\infty}^{\infty}|\Psi(\alpha)|\,d\alpha=2\int_0^\infty\Psi(\alpha)\,d\alpha=2\int_0^\infty\left[\frac{f(x)}{x}\right]dx<\infty.$$

Considérons la fonction $[f(x)-f(-x)]/2i$ et sa transformée de Fourier qui est égale à $\Psi(\alpha)$. Pour $x>0$, on trouve $f(x)=(2/\pi)\int_0^\infty\Psi(\alpha)\sin\alpha x\,d\alpha$ d'où

$$|f(x)|<\frac{2}{\pi}\int_0^\infty\left[\frac{f(x)}{x}\right]dx \quad \text{presque partout.}$$

Remarque. — Il existe des fonctions satisfaisant aux hypothèses de ces deux théorèmes.

Exemples. — La fonction $f(x)$ égale à e^{-x^2} pour $x \geqq 0$ et égale à zéro pour $x < 0$, satisfait aux hypothèses du théorème 1. La fonction $f(x)$ égale à $[e^x - 1]/e^{2x}$ pour $x \geqq 0$ et égale à zéro pour $x < 0$ satisfait aux hypothèses du théorème 2.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur le comportement à la frontière, d'une fonction méromorphe dans le cercle unité.* Note de M. **Edward F. Collingwood**, présentée par M. Paul Montel.

Pour un ensemble résiduel de points de la circonférence-unité, l'ensemble d'accumulation de la fonction sur un arc de forme donnée est identique à l'ensemble d'accumulation pour un voisinage complet du point limite.

1. Soit $f(z)$ méromorphe dans $|z| < 1$. L'ensemble d'accumulation $C(f, e^{i\theta})$ de $f(z)$ au point $z = e^{i\theta}$ est défini par $a \in C(f, e^{i\theta})$ s'il existe une suite $\{z_n\}$ $(|z_n| < 1)$ avec $z_n \to e^{i\theta}$ telle que $f(z_n) \to a$. Soit λ_0 un arc continu joignant le point $z = 1$ à un point intérieur du cercle unité, et ne coupant qu'en un seul point tout cercle $|z| = r < l$. Une rotation d'angle θ transforme λ_0 en λ_θ, engendrant une famille de « chemins frontières monotones » (1), aboutissant au point $e^{i\theta}$. L'ensemble d'accumulation $C_{\lambda\theta}(f, e^{i\theta})$ est défini comme $C(f, e^{i\theta})$ mais avec la condition supplémentaire $z_n \in \lambda_\theta$. C et $C_{\lambda\theta}$ sont des ensembles fermés.

2. Pour toute famille $\{\lambda_\theta\}$ nous démontrons le théorème général suivant :

Théorème 1. — *Si $f(z)$ est méromorphe dans $|z| < 1$, on a*

$$C_{\lambda\theta}(f, e^{i\theta}) = C(f, e^{i\theta})$$

pour toute valeur θ d'un sous-ensemble résiduel de $0 \leqq \theta < 2\pi$.

Nous montrons que l'hypothèse $C_{\lambda\theta}(f, e^{i\theta}) \neq C(f, e^{i\theta})$, pour un ensemble de valeurs θ de deuxième catégorie, conduit à une contradiction. Soit $\{\varepsilon_n\}$ une suite décroissante de nombres positifs avec $\lim_{n \to \infty} \varepsilon_n = 0$. Désignons par $C_{\lambda\theta}(f, e^{i\theta})_{+\varepsilon_n}$ l'ensemble des points dont la distance à $C_{\lambda\theta}(f, e^{i\theta})$ est $\leqq \varepsilon_n$. Soit E_n l'ensemble des valeurs θ telles que $C(f, e^{i\theta}) - C_{\lambda\theta}(f, e^{i\theta})_{+\varepsilon_n}$ ne soit pas vide. $E = \bigcup_n E_n$ est l'ensemble des valeurs θ pour lesquelles $C_{\lambda\theta}(f, e^{i\theta}) \neq C(f, e^{i\theta})$. Si E est de deuxième catégorie, il existe N tel que E_N soit aussi de deuxième catégorie. Sur la sphère de Riemann prise comme espace image de $|z| < 1$ par $f(z)$, traçons

(1) *Math. Z.*, 61, 1954, p. 186-199. Nos notations et notre terminologie sont celles de Collingwood, *Acta Math.*, 91, 1954, p. 165-185.

une triangulation finie de maille $< 1/4 . \varepsilon_N$. Soient $T_1, T_2, \ldots, T_m$ les triangles et désignons par $E_{N,\mu}$, le sous-ensemble de E_N pour lequel

$T_\mu \cap (C(f, e^{i\theta}) - C_{\lambda_\theta}(f, e^{i\theta})_{-\varepsilon_N})$ n'est pas vide ; $\mu \leq m$.

Puisque $E_N = \bigcup_{\mu \leq m} E_{n,\mu}$, on peut trouver $\mu = M$ tel que $E_{N,M}$ soit de deuxième catégorie. Soit alors $a \in T_M$ et $\mathcal{E}_1$ le sous-ensemble de $E_{N,M}$ tel que

$$(1) \qquad |f(z) - a| > \frac{1}{2} \varepsilon_N \quad \text{pour tout } \theta \in \mathcal{E}_1 \text{ et tout } z \in \lambda_\theta, \qquad \frac{1}{2} < |z| < 1.$$

En général, soit $\mathcal{E}_p$ le sous-ensemble de $E_{N,M}$ tel que (1) soit vérifiée pour tout $\theta \in \mathcal{E}_p$ et tout $z \in \lambda_\theta$, $1 - 2^{-p} < |z| < 1$. Alors $E_{N,M} = \bigcup_{p < \infty} \mathcal{E}_p$ et il existe P tel que $\mathcal{E}_P$ soit de deuxième catégorie; il existe aussi un sous-intervalle β de $(0, 2\pi)$ dans lequel $\mathcal{E}_P$ est dense. Quand θ parcourt β, la courbe λ_θ balaye un domaine D de la couronne $1 - 2^{-P} < |z| < 1$. Puisque les courbes λ_θ, $\theta \in \mathcal{E}_P \cap \beta$ sont denses dans D on obtient par continuité $|f(z) - a| \geq 1/2 . \varepsilon_n$ pour tout $z \in D$. Par suite, si l'on se donne un arc ouvert $\beta' \subset \beta$ on a pour tout $\theta' \in \beta'$: $T_M \cap C(f, e^{i\theta'})$ est vide. Mais on peut choisir $\theta' \in \mathcal{E}_P$ et par suite $T_M \cap (C(f, e^{i\theta'}) - C_{\lambda_{\theta'}}(f, e^{i\theta'})_{-\varepsilon_N})$ n'est pas vide. D'où la contradiction.

3. Nous donnons un exemple des nombreux résultats qui peuvent être déduits du théorème 1. Si λ_θ est un segment aboutissant en $e^{i\theta}$ et faisant un angle φ avec le rayon $(0, e^{i\theta})$, notons $C_{\rho(\varphi)}(f, e^{i\theta})$ l'ensemble d'accumulation relatif à ce segment.

Pour tout ensemble dénombrable de valeurs φ [pouvant être denses dans $(-\pi/2, \pi/2)$], on a, pour un ensemble résiduel de points du cercle-unité

$$C(f, e^{i\theta}) = C_{\rho(\varphi_1)}(f, e^{i\theta}) = C_{\rho(\varphi_2)}(f, e^{i\theta}) = \ldots = C_{\rho(\varphi_n)}(f, e^{i\theta}) = \ldots.$$

Désignons par Δ un angle limité par deux segments aboutissant en $e^{i\theta}$ et par $C_\Delta(f, e^{i\theta})$ l'ensemble d'accumulation correspondant à Δ. Soit $J(f)$ l'ensemble des points $z = e^{i\theta}$ en lesquels on a pour tout Δ : $C(f, e^{i\theta}) = C_\Delta(f, e^{i\theta})$ et par $K(f)$ le plus grand ensemble de valeurs $z = e^{i\theta}$ pour lesquels $C_{\Delta_1}(f, e^{i\theta}) = C_{\Delta_2}(f, e^{i\theta})$ pour tout couple d'angles Δ_1 et Δ_2 ; on obtient facilement :

THÉORÈME 2. — *Si $f(z)$ est méromorphe dans $|z| < 1$, les deux ensembles $J(f)$ et $K(f)$ sont des ensembles résiduels sur le cercle $|z| = 1$.*

Nous pouvons remarquer que si $e^{i\theta} \in K(f)$, $C_\Delta(f, e^{i\theta}) = C_{\mathfrak{A}}(f, e^{i\theta})$ où $C_{\mathfrak{A}}(f, e^{i\theta}) = \bigcup_\Delta C_\Delta(f, e^{i\theta})$ (la réunion étant prise sur l'ensemble de tous les angles Δ d'origine $e^{i\theta}$).

On en déduit que l'ensemble $F(f)$ des points de Fatou et l'ensemble $I(f)$ des points de Plessner sont des sous-ensembles de $K(f)$.

Les théorèmes ici démontrés généralisent des résultats antérieurs de l'auteur et de H. G. Eggleston (²). Les courbes λ_θ peuvent être généralisées.

GÉOMÉTRIE INFINITÉSIMALE. — *Sur les surfaces minima en géométrie de Minkowski.* Note de M. **Paul Belgodère**, transmise par M. Georges Bouligand.

La convexité de l'indicatrice des aires (isopérimétrice) assure pour les surfaces extrémales (surfaces minima minkowskiennes) un minimum effectif de l'aire minkowskienne, par rapport aux rondelles de surfaces voisines, bordées par un même contour.

1. La présente Note complète trois Notes antérieures N_0, N_1, N_2 (¹), compte tenu d'un important théorème de M. H. Busemann sur la géométrie d'un EM_n (espace minkowskien à n dimensions). En partant de l'indicatrice des longueurs, laquelle est une surface convexe C, avec un centre de symétrie, déplaçable par translations, cet auteur établit notamment la propriété P suivante :

P : En appelant A une mesure d'aire pour une surface inconnue T, mesure intrinsèquement liée à la métrique de EM_n, et V le volume délimité par T, il existe une *surface convexe* de centre O confondu avec celui de C, et, à une homothétie près, *une seule*, fournissant le minimum de A^n/V^{n-1}. Cette surface T est légitimement appelée *isopérimétrice* (²).

En outre, ayant défini les *surfaces minima* dans EM_n, cet Auteur prouve qu'en cas de bord plan imposé à une rondelle d'une telle surface, c'est la portion même du plan ainsi bordé qui réalise le minimum d'aire (propriété ϖ).

2. Nous désirons maintenant prolonger ce résultat, avec l'appui de N_1, N_2, par une méthode géométrique excluant le recours à une métrique euclidienne auxiliaire (cette condition d'exclusion sera notée Exc). Cette méthode sollicite la surface utilisée dans N_1, N_2 sous le nom d'*indicatrice des aires*, et définissable en se conformant à Exc. Or, cette dernière indicatrice est précisément la surface T pour laquelle M. H. Busemann a mis en évidence l'importante propriété P, et qui joue dans les problèmes variationnels d'aires un rôle aussi fondamental que l'indicatrice C pour les problèmes variationnels de longueurs. L'objectif de la recherche est une extension de la propriété ϖ, conduite de

(²) E. F. Collingwood, *loc. cit.*, § 12-14, et *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1769; E. G. Eggleston, *Comm. Math. Helv.*, 29, 1955 (à paraître).

La conjecture d'un théorème du type du théorème 1 est due initialement à M. Eggleston.

(¹) P. Belgodère, *Comptes rendus*, 218, 1944, p. 739; 219, 1944, p. 272; 224, 1947, p. 1203.

(²) H. Busemann, *Commentarii mathematici helvetici*, 24, 1950, p. 156-187.

manière à obtenir un résultat de minimum, non plus pour le seul cas d'une rondelle plane, mais pour une surface beaucoup plus générale, en des conditions suggérées par N_2 et qu'il faut rappeler ici.

Soit T(M) la translatée de T(O) selon $\overrightarrow{OM}$. Si M décrit une surface différentiable S dont l'élément du premier ordre est (M, π), le flux élémentaire (notion du type Exc) du vecteur $\overrightarrow{MN}$ (sous condition de parallélisme à π du plan d'appui à T au point N) est égal à l'aire minkowskienne de l'élément superficiel pris sur (M, π). Après passage du flux élémentaire de $\overrightarrow{MN}$ à son flux global pour une rondelle finie de S, l'évaluation de la mesure d'aire de S, en raison de la *convexité* de T, se conforme à la condition suivante : tout autre champ vectoriel $\overrightarrow{MN'}$, obtenu en supplantant le précédent N par un N' distinct de N et toujours situé sur la T(M) associée à M, donne un flux moindre.

3. A la suite de cette remarque R, nous nous proposons les deux problèmes suivants, qui vont être abordés solidairement :

Problème I. — Écrire l'équation à laquelle doit satisfaire chaque surface S annulant la variation première de l'aire minkowskienne am.

Problème II. — Montrer qu'une telle surface S, restreinte éventuellement à une rondelle assez petite, réalise un minimum effectif de l'am.

Il sera utile d'étendre ces demandes en incluant S dans une famille à un paramètre, dont chaque individu S(λ) de ce faisceau soit conditionné comme pour R, et en étudiant le comportement de div $\overrightarrow{MN}$ dans la région ρ couverte par les S(λ), cela au point de vue de l'annulation (α) ou de la non-annulation de cette divergence. Le point capital est alors que (α), au lieu d'exprimer sans plus l'annulation d'une variation première, entraîne un minimum effectif. Cela posé, cette question se résout dans le résultat suivant, transposé pour notation d'un énoncé et raisonnement afférent explicités par N_2.

Si div $\overrightarrow{MN} = 0$, le flux du champ vectoriel déterminé dans ρ par les précédents $\overrightarrow{MN}$ associés aux S(λ) est le même sur une surface S(O) et sur une surface voisine S', étrangère au faisceau et bordée par le même contour que S(O). La distribution des $\overrightarrow{MN'}$ attachés à S' pour calculer son am donne, sur S', un flux supérieur à celui des $\overrightarrow{MN}$. Chaque S(λ) est donc une surface minimisante (solution du problème II) pour l'am. Ainsi, la condition div $\overrightarrow{MN} = 0$ est suffisante. Elle est également nécessaire, ce qu'il est superflu de répéter à la suite de N_2. Le raisonnement s'étend aux portions de surfaces, non forcément voisines, coupées en un seul point par les parallèles à une direction fixe.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur certains opérateurs linéaires associés aux processus réels de Markoff*. Note (*) de M. **Aimé Fuchs**, présentée par M. Jacques Hadamard.

Soit $X(t)$ la fonction aléatoire (f. a.) réelle de Markoff dont nous définirons la loi de probabilité de passage par la donnée de la fonction

$$F(t, x; \tau, E) = P\{X(\tau) \in E \mid X(t) = x\} \qquad (t < \tau),$$

où E est un ensemble linéaire mesurable-B.

On peut considérer F comme le noyau commun de deux familles d'opérateurs linéaires intégraux définis comme suit :

1. *Opérateurs en arrière :*

$$\varphi \to T_{t,\tau}\varphi = \psi, \qquad \psi(E) = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(dx) F(t, x; \tau, E) \qquad (t < \tau),$$
$$\varphi \in M,$$

M est l'espace des fonctions d'ensemble (réelles ou complexes) définies sur le corps des ensembles linéaires mesurables-B, complètement additives et à variation totale bornée. Cet espace devient un espace de Banach si l'on adopte comme norme d'un de ses éléments φ la variation totale de $|\varphi(E)|$ sur $(-\infty, +\infty)$. L'opérateur $T_{t,\tau}$ définit un endomorphisme de M. Plus précisément c'est un opérateur linéaire, positif, de norme 1, isométrique pour les éléments positifs et il satisfait en outre à la loi de composition fondamentale

$$T_{t,\tau} = T_{s,\tau} T_{t,s} \qquad (t < s < \tau).$$

Les opérateurs de cette première famille s'appellent opérateurs de transition.

2. *Opérateurs en avant :*

$$\overline{\varphi} \to \overline{T}_{\tau,t}\overline{\varphi} = \overline{\psi}, \qquad \overline{\psi}(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} \overline{\varphi}(\lambda) F(t, x; \tau, d\lambda) \qquad (t < \tau),$$
$$\overline{\varphi} \in \overline{M},$$

$\overline{M}$ est l'espace des fonctions (réelles ou complexes), définies sur $(-\infty, +\infty)$, bornées et mesurables-B. Cet espace devient un espace de Banach si l'on adopte comme norme d'un de ses éléments $\overline{\varphi}(x)$ la valeur $\sup|\overline{\varphi}(x)|$.

L'opérateur $\overline{T}_{\tau,t}$ définit un endomorphisme de $\overline{M}$. Plus précisément c'est un opérateur linéaire, positif, de norme 1, qui laisse invariant tout élément constant et qui satisfait à la loi de composition fondamentale :

$$\overline{T}_{\tau,t} = \overline{T}_{s,t} \overline{T}_{\tau,s} \qquad (t < s < \tau).$$

(*) Séance du 28 mars 1955.

Les opérateurs $T_{t,\tau}$ et $\bar{T}_{\tau,t}$ satisfont à la relation

$$\varphi.[\bar{T}_{\tau,t}\bar{\varphi}] = [T_{t,\tau}\varphi].\bar{\varphi},$$

où

$$\varphi.\bar{\varphi} = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(dx)\bar{\varphi}(x), \qquad (\varphi \in M,\ \bar{\varphi} \in \bar{M})$$

autrement dit ces opérateurs ont toutes les propriétés des opérateurs adjoints.

Définition. — On dit que la f. a. réelle de Markoff $X(t)$, $t \in (-\infty, +\infty)$ présente au point t la continuité locale $(\mathcal{C})$ si $F(t, x; t+\Delta t, E)$ tend vers $\Delta(x, E) = \begin{cases} 1 & (x \in E) \\ 0 & (x \notin E) \end{cases}$ en moyenne d'ordre 1, lorsque $\Delta t \downarrow 0$, et ceci uniformément en x.

THÉORÈME 1. — *La continuité locale $(\mathcal{C})$ au point t entraîne que*

$$\lim_{\Delta t \downarrow 0} \| T_{t,t+\Delta t} - I \|_M = 0 \qquad (I, \text{ opérateur identique dans } M),$$

$$\lim_{\Delta t \downarrow 0} \| \bar{T}_{t+\Delta t,t} - \bar{I} \|_{\bar{M}} = 0 \qquad (\bar{I}, \quad \text{»} \quad \text{»} \quad \text{»} \quad \bar{M}),$$

autrement dit les opérateurs $T_{t,\tau}$ et $\bar{T}_{\tau,t}$ sont alors continus au sens de la topologie uniforme.

THÉORÈME 2. — *Posons*

$$R(t, \tau, h) = T_{t-h,\tau} - T_{t,\tau-h} \qquad (t < \tau,\ h > 0).$$

Dans le cas où l'opérateur $T_{t,\tau}(t < \tau)$ est continu au sens de la topologie uniforme en t et en τ, la condition nécessaire et suffisante pour que l'opérateur infinitésimal

$$A(t) = \lim_{h \downarrow 0} \frac{T_{t-h,t} - I}{h}$$

existe au sens de la topologie uniforme est que la limite $\lim\limits_{h \downarrow 0} \int_{\alpha}^{\beta} [R(t, \tau, h)/h]\, d\tau$ *existe dans le même sens. Remarquons que dans le cas homogène dans le temps où $T_{t,\tau} = T_{\tau-t}$, $R(t, \tau, h) \equiv 0$ et la condition supplémentaire est vérifiée d'emblée.*

Nous retrouvons un théorème de N. Dunford publié dans E. Hille.

THÉORÈME 3. — *Faisons l'hypothèse de continuité locale $(\mathcal{C})$ ainsi que l'hypothèse portant sur $R(t, \tau, h)$ assurant l'existence de $A(t)$. Supposons en outre que* $\lim\limits_{h \downarrow 0}(T_{t,t+h} - I/h)$ *admette également une limite et que cette limite soit encore* $A(t)$.

Dans ces conditions F satisfait aux deux équations adjointes de Kolmogoroff sous leur forme générale :

$$\frac{\partial}{\partial \tau} F(t, x; \tau, .) = A(\tau) F(t, x; \tau, .),$$

$$\frac{\partial}{\partial t} F(t, .; \tau, E) = -A(t) F(t, .; \tau, E).$$

où $A(t)$ opère sur F considérée comme élément de M et où $\bar{A}(t)$ opère sur F considérée comme élément de $\overline{M}$.

MÉCANIQUE. — *Sur l'espace paramétriqne de l'équation de M. Liénard.* Note (*) de M. **Nicolas Minorsky**, présentée par M. Henri Beghin.

Dans cette Note, on étudie le comportement du régime oscillatoire dans les différentes régions de l'espace paramétrique de l'équation de M. Liénard. On montre que ces régions sont de trois espèces : acycliques, monocycliques et bicycliques, les points de bifurcation se trouvant sur les surfaces qui séparent ces régions.

Il est bien connu qu'un système régi par une équation différentielle (e. d., pour abréger) de la forme

$$\ddot{x} + f(x)\dot{x} + x = 0 \tag{A}$$

est susceptible de donner naissance aux oscillations auto-entretenues si la fonction $f(x)$ satisfait à la condition de M. Liénard. Dans la suite nous étudierons le cas où $f(x) = a + cx^2 + ex^4$ et supposerons que a, c et e sont des petits nombres du même ordre avec $e > 0$, comme l'exige la condition de Liénard. Nous étudierons la structure topologique de courbes intégrales (le « portrait de phase », comme on dit souvent) en fonction de trois paramètres a, c et e qui définissent ainsi un *espace paramétrique*.

Il est utile d'avoir recours à la transformation stroboscopique de (A) qui résulte ici dans une seule e. d. de la forme

$$\frac{d\rho}{d\tau} = -\sigma\rho(\rho^2 + 2p\rho + 8q) = \Phi(\rho), \tag{B}$$

où $\rho = r^2 = x^2 + \dot{x}^2 = x^2 + y^2$; $p = C/E$; $q = A/E$; $A = a/\mu$; $C = c/\mu$ et $E = e/\mu$, μ étant le paramètre de la série $\rho(t) = \rho_0(t) + \mu\rho_1(t) + \ldots$.

Comme l'e. d. (A) ne contient pas t explicitement, le système stroboscopique se réduit ici à une seule e. d. (B), en sorte que l'existence ainsi que la stabilité de positions d'équilibre de (B) donne directement le critère d'existence de solutions périodiques stables de (A). L'équation à la variation de (B) donne la condition de stabilité : $\rho_0 + p > 0$ où ρ_0 est la racine positive du polynome dans (B). Selon le nombre de racines positives de ce polynome (2, 1, 0), on dira que le régime est bicyclique, monocyclique ou acyclique. Nous indiquerons un régime bicyclique par le symbole (SIS) qui équivaut à la phrase : le point de repos stable (S) est entouré d'un cycle instable (I) qui, à son tour, est entouré d'un cycle stable (S). De même, un régime monocyclique sera indiqué comme (IS) et, acyclique comme (S).

(*) Séance du 28 mars 1955.

Le régime (SIS) exige $q>0$, $p<0$ et $p^2-8q>0$. On vérifie que la plus grande racine est stable, la plus petite est instable et l'état de repos est stable, ce qui montre que c'est bien le cas (SIS). Si $q<0$ et $p \gtrless 0$, il n'y a qu'une seule racine positive et on trouve que c'est le cas (IS). Finalement si $p>0$, $q>0$, il n'a pas de racines positives et c'est le cas (S). Comme $p=C/E$ et $q=A/E$, il est plus simple d'exprimer ces relations dans l'espace C, A, E (jouant le rôle de x, y, z). Comme $E>0$, il suffit d'étudier ce qui se passe dans le quatre octants au-dessus du plan $E=0$, à savoir :

(1) $C>0,\ A>0$;

(2) $C>0,\ A<0$;

(3) $C<0,\ A<0$

et

(4) $C<0,\ A>0$.

On constate que l'octant (1) est du genre (S); (2) et (3) du genre (IS); quant au (4), il est du genre (SIS) si $C^2>8AE$ et du genre (S) si $C^2<8AE$, les dernières inégalités étant relatives à la réalité de racines.

On peut étudier l'évolution de régime quand le point (C, A, E) se déplace d'un octant à l'autre le long d'une droite perpendiculaire au plan qui sépare les deux octants. Ainsi, la transition (1) → (2) résulte dans la bifurcation (S) → (IS) qui a lieu dans le plan $A=0$. La transition (2) → (3) ne donne pas de bifurcation puisque le régime (IS) est le même dans ces deux octants. La transition (3) → (4) est plus compliquée car en (4) il y a deux régimes, à savoir : (SIS) si $E<C^2/8A$ et (S) si $E>C^2/8A$. La surface Σ de l'équation $E=C^2/8A$ sépare ces deux régions et on montre que dans la transition (3) → (4) on a d'abord la bifurcation (IS) → (SIS) quand le point paramétrique est dans le plan $A=0$ et ensuite une autre quand ce point traverse la surface Σ, cette dernière étant (SIS) → (S). La première bifurcation est bien connue et consiste dans le changement de la stabilité du point d'équilibre (de l'instable à stable) avec une bifurcation d'un cycle instable. Quant à la seconde, elle n'est autre chose que la disparition de deux cycles (l'un stable et l'autre instable) qui se confondent à la limite. La surface Σ est, dès lors, le lieu de points dans lequel cette disparition (ou apparition) de cycles à lieu.

Remarquons aussi que le phénomène de l'excitation asynchrone étudié dans une des Notes précédentes [1] n'est autre chose que la transition (4) → (3) du cas général.

---

[1] N. MINORSKY, *Comptes rendus*, **232**, 1953, p. 964.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Étude du film d'injection pariétale.* Note (*) de M. **Jean Berger**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Les résultats des mesures qui sont rapportées ici ont pour objet de préciser la répartition des vitesses dans la couche d'injection pariétale.

Dispositif expérimental. — Les mesures de vitesses et de concentrations dans le film d'injection pariétale créé à la surface d'une plaque poreuse plane ont déjà été sommairement décrites ([1]); le dispositif expérimental n'a pas été modifié, mais un plus grand nombre de mesures, effectuées dans des conditions variées, permettent de donner des indications plus précises.

Répartition des vitesses. — La répartition des composantes de la vitesse u, parallèlement à la plaque, peut s'exprimer par une loi de puissance

$$\frac{u}{u_\infty}=\left(\frac{y}{\delta}\right)^n,$$

u_∞ étant la vitesse du fluide au loin et δ l'épaisseur du film.

L'exposant n est pratiquement indépendant de l'abscisse le long de la plaque et ne dépend que du rapport d'injection v_p/u_∞ (*fig.* 1).

L'épaisseur δ du film d'injection; déduite des courbes expérimentales, est une fonction linéaire de l'abscisse; il en résulte, compte tenu de ce qui précède, que les courbes de répartitions des vitesses le long du plan sont semblables. On a trouvé, de plus, que cette épaisseur de couche d'injection variait linéairement en fonction du rapport d'injection.

Coefficient de frottement. — Entre le bord d'attaque de la plaque et le plan d'abscisse x, le bilan des quantités de mouvement et des forces, en projection sur l'axe des abscisses, peut s'établir ainsi :

$$\int_0^\infty \rho u(u_\infty-u)\,dy=\rho_p v_p x u_{\text{moy}}+\int_0^x \mu\left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_0 dx.$$

Le premier membre représente la perte de quantité de mouvement du fluide provoquée par le film d'injection; dans le second membre, le premier terme représente la quantité de mouvement cédée au fluide injecté (qu'on suppose avoir acquis une vitesse moyenne u_{moy}) et le second terme représente la force de frottement le long du plan. Cette équation s'écrit encore :

$$C_F=2\frac{\rho_p v_p}{\rho_\infty u_\infty}\frac{u_{\text{moy}}}{u_\infty}+C_f,$$

(*) Séance du 28 mars 1955.

(1) J. Berger, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 581.

C_F est le coefficient de frottement global déduit de l'épaisseur de flux de quantité de mouvement et C_f le coefficient de frottement à la paroi résultant des forces de viscosité.

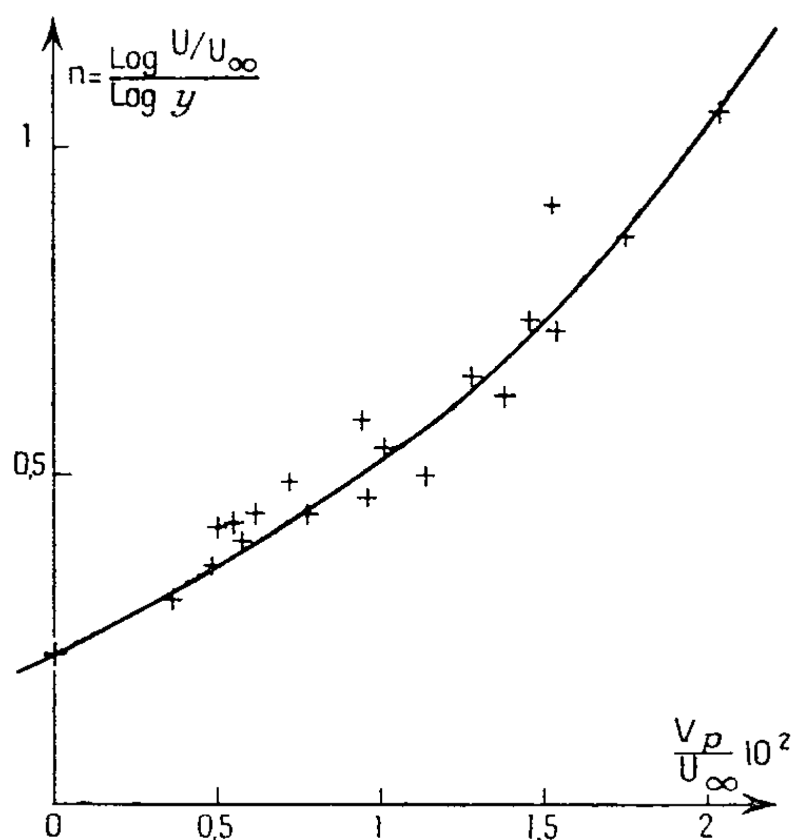


Fig. 1.

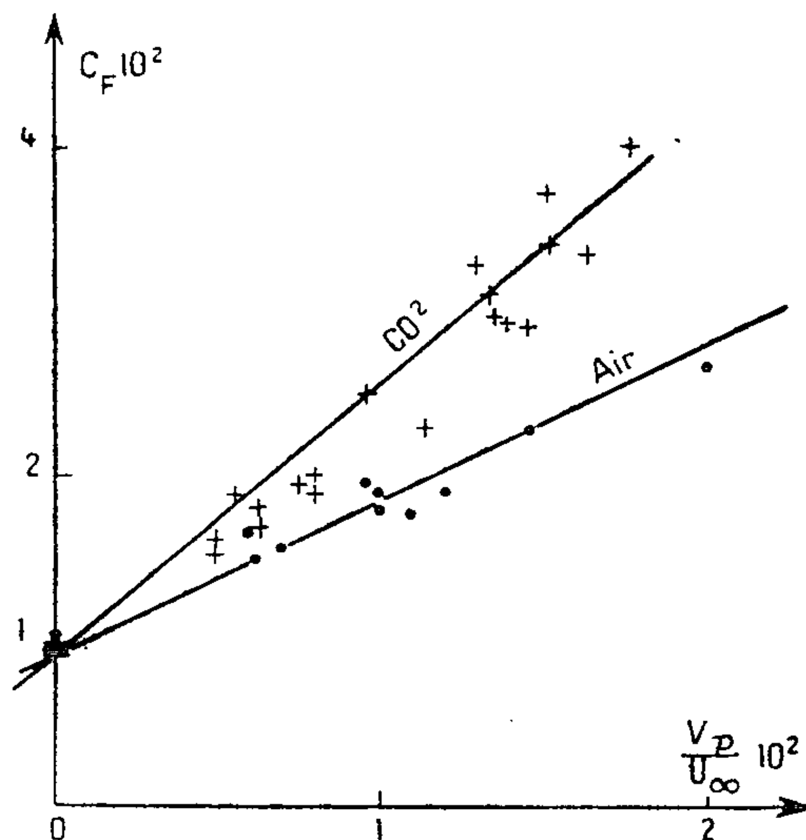


Fig. 2.

Les résultats expérimentaux obtenus en injectant de l'air, puis du gaz carbonique, montrent, qu'avec une assez bonne approximation, on peut écrire :

$$u_{\text{moy}} \cong \frac{1}{2} u_\infty \quad (fig. 2).$$

Conclusion. — Les résultats sur la répartition des vitesses et sur le coefficient de frottement peuvent être reliés en calculant, dans le cas le plus simple d'une injection d'air, l'épaisseur de flux de quantité de mouvement

$$\delta_2 = \int_0^\delta \frac{u}{u_\infty}\left(1 - \frac{u}{u_\infty}\right) dy = \int_0^\delta \left(\frac{y}{\delta}\right)^n \left[1 - \left(\frac{y}{\delta}\right)^n\right] dy = \frac{n}{(n+1)(2n+1)}\,\delta$$

et par suite

$$C_F = \frac{2n}{(n+1)(2n+1)}\,\frac{\delta}{x}.$$

Dans le domaine des variations expérimentales de n, on peut écrire :

$$C_F \cong 0,3\,\frac{\delta}{x}.$$

Cette formule approchée permet de retrouver les valeurs expérimentales de C_F à 10 % près; l'écart peut s'expliquer par le fait que la loi de puissance n'est plus valable au voisinage immédiat de la paroi.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la théorie générale des corpuscules à spin et le problème des énergies propres infinies.* Note (*) de M. **Robert Potier**, [1] présentée par M. Louis de Broglie.

Dans nos Notes précédentes [2], nous avons donné la forme la plus générale que puisse prendre la théorie des corpuscules à spin.

Nous avons donné, dans la plus récente de ces Notes, une discussion des états de spin total du corpuscule, et une discussion des états de masse limitée au cas où le nombre des fonctions $\psi^{(pq)}$ impliquées dans la théorie est fini.

En outre, nous laissions entrevoir dans cette Note que la représentation finie était toujours impropre puisque seule une représentation à nombre infini, de fonctions d'onde peut rendre compte des propriétés d'un système matériel considéré globalement comme un corpuscule. Nous affirmions qu'à notre sens, il n'y avait aucune distinction fondamentale entre corpuscules élémentaires et corpuscules complexes, que tout corpuscule pouvait tour à tour être décrit comme simple et comme composé. La représentation infinie permet en outre d'espérer une solution définitive du problème des énergies propres infinies résultant des interactions matière-champ.

La montrer est l'objet de la présente Note. Soit donc un système de fonctions d'onde ψ_{rs}^{pq}, p et q prenant toutes les valeurs entières positives de o à $+\infty$.

. . . .

Du lagrangien (1) découlent les équations d'onde :

$$(6)\qquad 0 = c(pq) - a^*(p-1\,q-1)\,\partial^{(++)}\psi^{(p-1\,q-1)} + a(pq)\,\partial^{(--)}\psi^{(p+1\,q+1)} + b(pq)\,\partial^{(-+)}\psi^{(p+1\,q-1)} + b^*(p-1\,q+1)\,\partial^{(+-)}\psi^{(p-1\,q+1)}.$$

. . . .

Quant aux ζ, ils sont donnés par des équations linéaires déduites de (6).

. . . .

(10) est un système d'équations récurrentes qui donne les ζ à partir des $2S+1$ d'entre eux de plus petits indices, et de ω, les ζ sont des polynomes en $1/\omega$.

Interaction avec le champ électromagnétique. — Elle s'introduit selon le procédé classique, qui conserve l'invariance de jauge. L'énergie propre d'un état m est donnée (au second ordre) par

$$(11)\qquad \sum_n \frac{H_{mn}H_{nm}}{E_m - E_n}$$

H_{mn} étant l'élément de matrice correspondant aux deux états.

(*) Séance du 28 mars 1955.

(1) Extrait littéral du document retiré du pli cacheté n° 12793 déposé le 5 février 1951, ouvert à la demande de l'auteur le 7 mars 1955.

(2) *Comptes rendus*, **222**, 1946, p. 638, 855 et 1076; **224**, 1947, p. 1332; **227**, 1948, p. 1146; **228**, 1949, p. 656.

Les divergences s'introduisent, habituellement, parce que le spectre des états de quantité de mouvement (et d'énergie) est continu, et qu'aux grandes énergies, le nombre d'états, donné par la loi de Jeans croît très rapidement.

Si, les éléments de matrice ne tendent pas vers zéro quand la quantité de mouvement (et l'énergie) croît indéfiniment. Cela n'est possible, ainsi que nous allons le montrer, que dans une représentation à une infinité de ψ^{pq}_{rs}.

Si on peut faire en sorte que la décroissance de $H_{mn}H_{nm}$ l'emporte sur la croissance du nombre d'états, le problème des divergences est complètement résolu.

Si nous posons

$$(12) \qquad A_{mn} = V_{xmn} + iV_{ymn}, \qquad B_{mn} = V_{xmn} - iV_{ymn},$$

nous aurons

$$(13) \qquad H_{mn}H_{nm} \sim \frac{1}{2}(|A_{mn}|^2 + |B_{mn}|^2),$$

le signe $\sim$ signifiant la proportionnalité, le facteur dépendant seulement de la quantité de mouvement $\vec{p}$ du photon, de façon simple. Si V est la vitesse communiquée au corpuscule par le photon, on peut poser

$$(14) \qquad V = \frac{1-u^4}{1+u^4}.$$

u est fonction de $(\vec{p})$ et de ω.

Nous supposons que l'état m soit un état de repos.

Les fonctions d'onde de l'état n s'obtiendront à partir des fonctions d'onde de l'état n_0 au repos, qui lui correspond par des formules qui, si $\vec{p}$ est dirigée selon Oz, s'écrivent

$$(15) \qquad \underset{n}{\psi^{pq}_{rs}} = (-1)^{p-q-r-s}\, u^{p+q-2r-s}\, \underset{n_0}{\psi^{pq}_{rs}}.$$

Le cas général peut s'obtenir par un changement d'axes d'espace, ..., la quantité (13) prend la forme :

$$(16) \qquad \int_{u=0}^{u=\infty} \sum_{n_0,p,q,p',q'} K^{p'q'}_{pq}\, \underset{m \text{ ou } n}{\zeta^{pq}}\, \underset{n_0 \text{ ou } m}{\bar{\zeta}^{p-1,q-1}}\, \underset{m \text{ ou } n}{\zeta^{p'q'}}\, \underset{n_0 \text{ ou } m}{\bar{\zeta}^{p'-1,q'-1}}\, P^{p,q,p',q'}(S_m, S_{n_0}, u)\, \rho(u, \omega_{n_0})\, du,$$

$K^{p'q'}_{pq}$ est fonction de ω_{n_0} et de ω_m, de même que les ζ, qui sont fonctions soit de ω_{n_0} soit de ω_m. $\rho(u, \omega_{n_0})$ est le nombre d'états compris entre les valeurs u et $u + du$, donné par la formule de Jeans, les P sont des polynomes en u.

La formule (16) nous amène à poser les conditions suivantes :

1° La série sous le signe intégrale doit être uniformément et absolument convergente pour $0 < u < \infty$.

2° Sa somme est une fonction de u qui doit rendre l'intégrale de (16) convergente, quel que soit l'état m.

On voit que si la somme de (16) était composée d'un nombre fini de termes, la deuxième condition ne pourrait jamais être remplie. Les polynomes en effet sont de degrés croissants quand l'ordre des représentations ψ_{rs}^{pq} s'élève.

Comment satisfaire à (16)?. Les coefficients $b(p, q)$ et $c(p, q)$ sont entièrement indéterminés. Ils figurent dans l'expression des ζ et des P. La convergence de (16) doit permettre de les préciser, sinon de les fixer.

La condition (16) est très analogue à la condition habituelle de quantification de l'énergie, qui est aussi la convergence d'une intégrale. Ici, on « normalise » l'énergie d'interaction, et pas seulement la fonction d'onde.

Les $b(pq)$ connus, les ω peuvent être atteints, puisque la condition de normalisation de la fonction d'onde est la convergence d'une série de polynomes en ω. Par là, on peut espérer quantifier les masses propres.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Remarques sur les états excités à vie moyenne brève et la production des mésons.* Note (*) de MM. **Bernard d'Espagnat** et **Jacques Prentki**, présentée par M. Louis de Broglie.

Cette Note concerne les modèles de production de mésons qui font usage d'un nucléon excité intermédiaire à vie moyenne brève. L'applicabilité de méthodes analogues à celle de Peaslee (1) est discutée en fonction de la vie moyenne de l'état excité. Il est montré qu'elles sont peu fructueuses dans certains cas d'intérêt physique.

La méthode que nous appelons pour abréger « méthode de Peaslee » (1) consiste : 1° à introduire un état excité intermédiaire X du nucléon; 2° à le considérer comme réel; 3° à, par conséquent, multiplier entre elles les probabilités des deux étapes de la réaction. Dans le cas, par exemple, de la production de mésons par choc méson π-nucléon ces deux étapes sont

$$\pi + \mathcal{N} \rightarrow \pi + X \rightarrow \pi + \pi + \mathcal{N}. \tag{1}$$

S'il y a plusieurs chemins possibles, on ajoute les probabilités respectives.

Certaines expériences (2), (3), (4) suggèrent que l'état X, intervenant dans (1) et dans la production des mésons π par les chocs nucléon-nucléon, est de spin isotopique 3/2 et qu'il a une vie moyenne très courte (5), de l'ordre

(*) Séance du 28 mars 1955.

(1) D. C. Peaslee, *Phys. Rev.*, 94, 1954, p. 1085 et 95, 1954, p. 1580.

(2) W. D. Walker, J. Crussard et M. Koshiba, *Phys. Rev.*, 95, 1954, p. 852.

(3) W. B. Fowler, R. P. Shutt, A. M. Thorndike et W. L. Whittemore, *Phys. Rev.*, 95, 1954, p. 1026.

(4) L. C. L. Yuan et S. J. Lindenbaum, *Phys. Rev.*, 93, 1954, p. 1431 et 95, 1954, p. 638.

(5) On l'assimile en général à l'état bien connu $I = J = 3/2$ de la diffusion élastique méson π-nucléon.

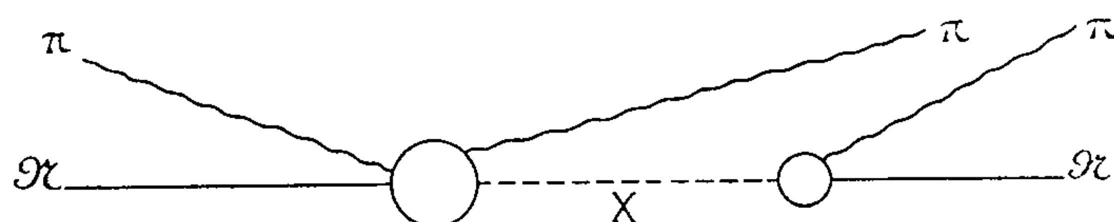
de 10^{-23} s. Un cas type est

$$\pi^- + P \rightarrow \pi^- + \pi^+ + N \quad \text{ou} \quad \pi^- + \pi^0 + P. \tag{2}$$

Admettant la conservation du spin isotopique, les probabilités respectives sont, par cette méthode, 2/15 et 13/15.

Il a été remarqué ([6]) qu'une théorie aussi simple n'est, en principe, valable que pour une vie moyenne longue même si l'on ne s'intéresse qu'à des rapports entre sections efficaces du type précédent. Nous discutons ici cet argument d'une manière plus précise.

Une telle question de principe s'étudie au mieux dans le cadre d'une théorie mésique scalaire sans recul du nucléon. Pour conserver l'hypothèse représentée par (1) sans toutefois supposer X réel, le meilleur moyen est sans doute de représenter la réaction par l'ensemble des diagrammes de la figure 1.



A l'aide de ces diagrammes on calcule facilement, tenant compte de la conservation du spin isotopique, les éléments de matrice de la matrice de réaction K. Étant donné que l'on a affaire ici à des phénomènes de résonance il est nécessaire, pour éviter les infinis, d'appliquer la méthode connue qui conduit de la matrice K à la matrice S, à savoir la résolution de l'équation de Heitler. Dans cette dernière les contributions de certains diagrammes correspondant aux transitions de deux mésons à deux mésons doivent être introduites. On montre que les éléments de matrice de la matrice S s'expriment uniquement à l'aide d'une fonction complexe Y_{12}, et de sa symétrique Y_{21}, définie par

$$Y_{12} = \frac{1}{D}\left[Z_{12}(1 + 24 i\pi^2 W_1) + 16 i\pi^2 Z_{21} W_2 \right],$$

où Z_{12} provient essentiellement des diagrammes de la figure 1 et W_1 et W_2 sont des termes d'amortissement. Le rapport des deux sections efficaces de la réaction (2) s'écrit alors, à l'aide d'un paramètre unique y,

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma_{+0}\sigma_{-+}^{-1} \equiv x = (13 - 12y)(2 + 2y)^{-1}, \\ y = \left| \int \frac{R_e Y_{12}^{*} Y_{21}}{|D|^2} \rho(z)\, dz \right| \left| \int \frac{|Y_{12}|^2}{|D|^2} \rho(z)\, dz \right|^{-1}, \\ D = 1 + 24 i\pi^2 (W_1 + W_2) - 40\pi^4 W_1 W_2. \end{array} \right. \tag{3}$$

Une discussion de (3), compte tenu de la forme générale des fonctions Z et W, conduit aux résultats suivants :

([6]) B. d'Espagnat, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 164.

En général $y \to 0$ pour $\Gamma \to 0$, où Γ représente la largeur de raie de l'état excité. On retrouve alors la valeur 13/2 de la méthode de Peaslee. Un calcul numérique montre cependant que, pour des énergies non loin du seuil de la réaction (2), $y \to 0$ très lentement. En particulier pour $\Gamma/\Delta \approx 1/4$ et $\Gamma/\Delta \approx 1/24$ (les vies moyennes correspondantes sont déjà longues par rapport à celles de l'état excité $I = J = 3/2$), on a $\alpha \simeq 0,75$ et $\alpha \simeq 3,7$ respectivement. La méthode de Peaslee donne donc ici un résultat entaché d'une très grosse erreur. Pour les énergies grandes, la situation est meilleure. Mais pour $\Gamma/\Delta \simeq 1/2$, $\varepsilon_i = 1,8$ BeV et $\Delta \simeq 150$ MeV, ce qui correspond à la situation expérimentale ([2]), $\alpha \approx 2,5$ ce qui donne une erreur encore très importante. Il faut enfin signaler que des cas exceptionnels se présentent ($\varepsilon_i \approx 2\Delta$) où, même pour $\Gamma \to 0$, on ne retrouve pas le rapport de Peaslee. En pratique, le recul du nucléon jouant, ceci n'est valable que d'une manière atténuée pour tout un domaine d'énergies. Il découle donc de cette discussion qu'une grande prudence est indispensable quand on applique des raisonnements analogues à ceux de la méthode de Peaslee à ce genre de phénomènes.

ÉLECTRICITÉ. — *La mesure des potentiels dans les champs électriques ionisés unipolaires* (*Mobilités des ions dans l'air*). Note de MM. **Robert Cochet** et **René Reffay**, présentée par M. Eugène Darmois.

Un désaccord entre certains résultats, théoriques et expérimentaux, relatifs aux champs ionisés cylindriques dans l'air nous a amenés à étudier le fonctionnement de la sonde incandescente utilisée dans la mesure des potentiels. Ces mesures de potentiels permettent aussi de déterminer les valeurs des mobilités des ions dans l'air ou dans un gaz quelconque.

Le champ E en un point $M_{(r)}$ d'un champ cylindrique ionisé a pour expression ([1]) :

$$E = \left(\frac{2i}{k} + \frac{C^2}{r^2}\right)^{\frac{1}{2}}, \tag{1}$$

où i désigne le courant émis par centimètre de fil, k la mobilité des ions et C une constante d'intégration.

En première approximation, admettons que le champ E_0 à la surface du fil ionisant est constant et indépendant du courant i, que le rayon R du cylindre extérieur est suffisamment grand pour permettre de négliger l'influence de la couronne et en particulier la grande mobilité des ions négatifs due à la proportion importante d'électrons libres près de la couronne et que le rayon du fil r_0 est assez petit pour que r_0^2 soit négligeable devant R^2.

([1]) M. Pauthenier et Mallard, *Comptes rendus*, 189, 1929, p. 635 et 845.

Si nous désignons par X la différence de potentiel entre le fil et le cylindre extérieur et si nous posons

$$X = \frac{i}{k}\,\frac{2R^2}{r_0^2 E_0^2}$$

la relation tension-courant s'écrit

$$(2) \qquad V = r_0 E_0 \left\{ -1 + (1 + X)^{\frac{1}{2}} - \log_e \frac{2R}{r_0\left[(1 + X)^{\frac{1}{2}} + 1\right]} \right\}.$$

Les valeurs des mobilités des ions étudiés précédemment ([2]), ([3]) dans l'air avec une sonde introduite perpendiculairement aux surfaces équipotentielles et insuffisamment chauffée, semblent plus faibles que les valeurs satisfaisant à la relation (2). Une étude expérimentale et théorique de cette sonde donne une explication satisfaisante de cette anomalie.

Dans un champ *statique*, la sonde introduite dans le sens des potentiels croissants perturbe le champ de telle sorte que les potentiels mesurés sont supérieurs aux potentiels d'espace en l'absence de sonde; si on l'introduit dans le sens des potentiels décroissants, les potentiels mesurés sont inférieurs aux potentiels d'espace.

De plus dans un champ *ionisé*, le flux d'ions captés par la sonde insuffisamment chauffée ou mal isolée de son support tend à augmenter son potentiel (en valeur absolue). Cette erreur dans la mesure du potentiel s'ajoute à l'erreur due à la perburbation du champ créé par la sonde introduite directement à travers l'électrode au potentiel de la terre.

Dans le cas des champs plans (surfaces équipotentielles cylindriques), la partie terminale de la sonde doit être tangente à une surface équipotentielle. Dans ce but, nous avons réalisé une sonde rectangulaire et dont la dernière branche est suffisamment longue pour ne pas perturber le champ électrique au voisinage du fil chaud constitué par un fil de platine de 5/10e de millimètre.

Avec la sonde coudée ainsi réalisée, les potentiels mesurés dans un champ statique uniforme sont en bon accord avec le calcul et montrent le bon fonctionnement de la sonde dans un champ statique.

Il semble maintenant possible de déterminer avec une meilleure approximation les valeurs moyennes des mobilités des ions dans l'air à partir des mesures de potentiels dans un champ électrique ionisé ([2]), ([3]). Il est important de remarquer que dans un tel système l'air sans épuration préalable est totalement débarrassé de ses poussières par précipitation électrique.

Soit $V_{(r)}$ le potentiel en un point $M_{(r)}$. Pour des valeurs suffisamment grandes et des courants d'ionisation i importants, on tire de la relation (1) la valeur de

---

([2]) M. Pauthenier et R. Challande, *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 28.

([3]) N. Wadjih et J. Grosvalet, *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 877.

la mobilité

$$k = \frac{2i(R-r)^2}{(V_{(r)} - V_{(R)})^2}.$$

La mobilité des ions négatifs dans l'air ainsi déterminée dans un cylindre de 40 cm de diamètre, pour une température de 20° C, une pression de 760 mm de mercure et une humidité relative de 40 %, est de 1,86, avec une dispersion expérimentale de $\pm$ 0,03.

La mobilité des ions positifs obtenue dans les mêmes conditions que les ions négatifs est de 1,61 avec une dispersion expérimentale de $\pm$ 0,06. Il s'agit d'ions dont l'âge est compris entre 10^{-3} et 10^{-2} s.

En outre, en tension négative, ces valeurs des mobilités satisfont à la relation (2); en tension positive, les valeurs de mobilités semblent un peu trop faibles. Mais un doute subsiste encore quant à la constance du champ E_0 à la surface du fil, à l'influence de la couronne et en négatif à la mobilité importante des ions due à la présence d'une forte proportion d'électrons libres au voisinage de la couronne.

Aussi, pour vérifier le fonctionnement de la sonde en atmosphère ionisée, il nous a semblé justifié d'entreprendre une étude des mobilités des ions par une autre méthode.

D'autre part, nous signalerons dès maintenant que la sonde coudée a permis une autre vérification expérimentale importante : il s'agit de l'étude théorique de la répartition des potentiels dans les champs statiques et ionisés créés par un système constitué par deux plans symétriques par rapport à une nappe de fils parallèles.

RADIOÉLECTRICITÉ. — *Distorsion harmonique en modulation de fréquence sinusoïdale. Cas d'un étage d'amplification à tube pentode et à transformateur accordé.* Note de M. **Louis Robin**, présentée par M. Henri Villat.

On donne : 1° Les formules qui permettent le calcul des harmoniques de la tension reçue après discrimination et de la distorsion totale. 2° Les résultats des calculs numériques correspondants pour cinq systèmes de valeurs des paramètres ayant un intérêt pratique.

Nous utilisons les notations d'un article antérieur ([1]).

Le primaire du transformateur est placé dans le circuit d'anode d'une pentode. Le primaire et le secondaire sont identiques. Le gain est

$$(1) \qquad a(\lambda) = \tau(\lambda) + ic(\lambda) = \frac{\lambda_0^3 \lambda}{2Q\lambda_0\lambda(\lambda^2-\lambda_0^2) + i[Q^2(\lambda^2-\lambda_0^2)^2 - \lambda^2(k^2\lambda^2+\lambda_0^2)]},$$

([1]) L. Robin, *Annales Télécommunications*, 7, 1952, p. 459-465.

où Q est le facteur de surtension de chacun des deux circuits et k le degré de couplage ($\omega_0 M/R$).

La tension $e^{i(\lambda x + m \sin x)}$ étant placée à l'entrée du transformateur, celle qui est recueillie à sa sortie est ([2])

$$(2) \qquad U = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} J_n(m)\, a(\lambda + n)\, e^{i(\lambda+n)x}.$$

L'argument $\Phi(x)$ de $U e^{-i\lambda x}$ est donné par ([3])

$$(3) \qquad \operatorname{tg}\Phi(x) = \frac{\displaystyle\sum_{n=-\infty}^{+\infty} J_n(m)\,[\,b(\lambda+n)\sin nx + c(\lambda+n)\cos nx\,]}{\displaystyle\sum_{n=-\infty}^{+\infty} J_n(m)\,[\,b(\lambda+n)\cos nx - c(\lambda+n)\sin nx\,]},$$

les J_n sont les fonctions de Bessel classiques.

D'après (1), nous avons pour $Q = 20$, $k = 1/\sqrt{3}$:

$$(4) \qquad b(\lambda+n) = (\lambda+n)\frac{120\lambda n(\lambda+n)(2\lambda+n)}{\left\{\begin{array}{l}14\,400\lambda^2 n^2(\lambda+n)^2(2\lambda+n)^2 \\ \quad + [(\lambda+n)^2(4\lambda^2+2\lambda n+n^2) - 1\,200 n^2(2\lambda+n)^2]^2\end{array}\right\}},$$

$$(5) \qquad c(\lambda+n) = (\lambda+n)\frac{(\lambda+n)^2(4\lambda^2+2\lambda n+n^2) - 1\,200 n^2(2\lambda+n)^2}{\left\{\begin{array}{l}14\,400\lambda^2 n^2(\lambda+n)^2(2\lambda+n)^2 \\ \quad + [(\lambda+n)^2(4\lambda^2+2\lambda n+n^2) - 1\,200 n^2(2\lambda+n)^2]^2\end{array}\right\}};$$

$\Phi(x)$ peut être développée en série de Fourier,

$$(6) \qquad \Phi(x) = A_0 + \sum_{p=1}^{\infty} A_p \sin(px - \varphi_p).$$

Ce développement (6) a été calculé numériquement pour les cinq systèmes de valeurs suivants des deux paramètres λ et m. Ces valeurs correspondent à des données expérimentales et, pour les cinq systèmes, le coefficient de remplissage ([4]) est le même ([5]). d est la distorsion harmonique totale,

$$d = \frac{\left(\displaystyle\sum_{p=2}^{\infty} p^2 A_p^2\right)^{\frac{1}{2}}}{\left(\displaystyle\sum_{p=1}^{\infty} p^2 A_p^2\right)^{\frac{1}{2}}}.$$

([2]) *Loc. cit.*, formule (2.7), p. 460.

([3]) *Loc. cit.* formule (2.10), p. 460.

([4]) Rapport de $2m\alpha/2\pi$ à la largeur de bande totale définie par un affaiblissement de 3 db.

([5]) Les calculs numériques ont été faits par le Laboratoire de Calcul de l'Institut Poincaré, sous la direction de M. Erokhine.

1° $\lambda = 80$, $m = 0,5$:

$\frac{2A_2}{A_1}$: -49 db, $\frac{3A_3}{A_1}$: -49 db, $\frac{4A_4}{A_1}$: -83 db,

$\frac{5A_5}{A_1}$: -90 db, $d = 10^{-3} \times 3,9$.

2° $\lambda = 200$, $m = 1,25$:

$\frac{2A_2}{A_1}$: -55 db, $\frac{3A_3}{A_1}$: -60 db, $\frac{4A_4}{A_1}$: -87 db,

$\frac{5A_5}{A_1}$: -91 db, $d = 10^{-3} \times 2,0$.

3° $\lambda = 400$, $m = 2,5$:

$\frac{2A_2}{A_1}$: $-61\,db$, $\frac{3A_3}{A_1}$: $-72\,db$, $\frac{4A_4}{A_1}$: $-96\,db$,

$\frac{5A_5}{A_1}$: $-94\,db$, $\frac{6A_6}{A_1}$: $-128\,db$, $\frac{7A_7}{A_1}$: $-126\,db$,

$d = 10^{-3} \times 0,95$.

4° $\lambda = 800$, $m = 5$:

$\frac{2A_2}{A_1}$: $-67\,db$, $\frac{3A_3}{A_1}$: $-83\,db$, $\frac{4A_4}{A_1}$: $-104\,db$,

$\frac{5A_5}{A_1}$: $-100\,db$, $\frac{6A_6}{A_1}$: $-134\,db$, $\frac{7A_7}{A_1}$: $-134\,db$,

$d = 10^{-3} \times 0,46$.

5° $\lambda = 1600$, $m = 10$:

$\frac{2A_2}{A_1}$: $-73\,db$, $\frac{3A_3}{A_1}$: $-94\,db$, $\frac{4A_4}{A_1}$: $-120\,db$,

$\frac{5A_5}{A_1}$: $-106\,db$, $d = 10^{-3} \times 0,23$.

RADIOÉLECTRICITÉ. — *Champ rayonné par les cylindres circulaires à fentes résonnantes.* Note (*) de M. **Jacques Munier**, transmise par M. Louis Néel.

Les expressions du champ rayonné à l'infini par un réseau de fentes résonnantes étroites percées dans la paroi d'un cylindre circulaire parfaitement conducteur et infini sont établies. Les diagrammes de rayonnement mesurés sur des guides E_{01} à fentes inclinées confirment la théorie.

Le problème général du rayonnement d'une ouverture quelconque dans la paroi d'un cylindre circulaire parfaitement conducteur et infini où existe une

(*) Séance du 21 mars 1955.

distribution quelconque de champ tangentiel a été étudié par Silver et Saunders (¹).

Dans le cas d'une fente étroite résonnante (de longueur $\lambda/2$) et parallèle à l'axe du cylindre de rayon a, les composantes du champ tangentiel dans la fente se réduisent à (*fig.* 1) :

$$E_\varphi(\varphi, z) = E_0 \cos\frac{2\pi z}{\lambda} \qquad \left(-\frac{\delta}{2} \leqq \varphi \leqq +\frac{\delta}{2}\right) \quad \text{et} \quad \left(-\frac{\lambda}{4} \leqq z \leqq +\frac{\lambda}{4}\right),$$

$$E_z(\varphi, z) = 0,$$

δ étant la largeur angulaire de la fente et le centre de celle-ci étant supposé dans le plan $xOz(\varphi = 0)$.

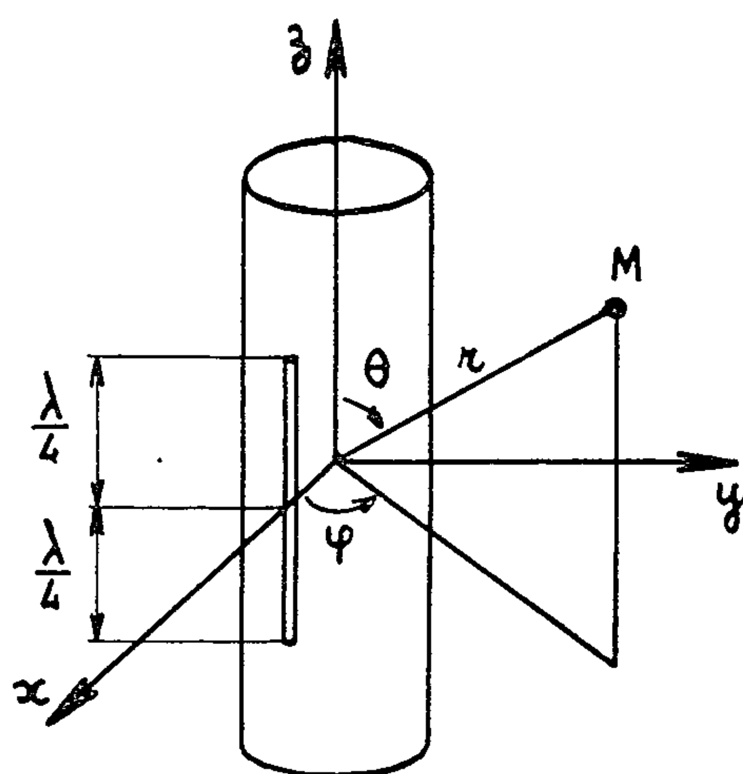


Fig. 1.

L'application des formules de Silver et Saunders conduit alors aux expressions suivantes du champ rayonné à une grande distance r

$$E_\theta = H_\varphi = 0,$$

$$E_\varphi = A \frac{\cos\left(\frac{\pi}{2}\cos\theta\right)}{\sin^2\theta} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \frac{j^n \cos n\varphi}{H_n^{(2)\prime}\left(\frac{2\pi a}{\lambda}\sin\theta\right)},$$

$$H_\theta = -\sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}}\, E_\varphi,$$

avec

$$A = \frac{1}{2\pi^2}\,\frac{V_0\lambda}{2\pi a}\,\frac{e^{-j\frac{2\pi}{\lambda}r}}{r},$$

$V_0 = E_0\,\delta a$ étant la différence du potentiel au centre de la fente.

Nous avons obtenu le rayonnement global d'un ensemble de plusieurs fentes

(¹) *J. Appl. Phys.*, **21**, 1950, p. 153-158.

également excitées et en phase, disposées dans une même section droite du cylindre, en composant vectoriellement les champs rayonnés par chaque fente individuellement; le champ rayonné par les fentes dont le centre n'est pas dans le plan xOz découle des formules ci-dessus en effectuant une rotation appropriée des axes autour de l'axe Oz.

Si, en outre, plusieurs rangées équidistantes de fentes ainsi formées, toutes également alimentées et en phase, sont superposées de manière à former un *réseau colinéaire* à rayonnement dirigé dans le plan méridien, le diagramme de rayonnement méridien de l'ensemble peut être calculé en multipliant la fonction caractéristique $F(\theta)$ précédemment déterminée pour une rangée de fentes par le *facteur d'espace* $S(\theta)$ du réseau.

Une concordance remarquable a été trouvée entre les diagrammes de rayonnement théoriques calculés en application de ces formules et les diagrammes expérimentaux relevés grâce à un enregistreur qui fournit sur l'écran d'un oscilloscope, outre la représentation polaire du diagramme, une famille de « cercles de niveaux » concentriques, gradués de 2 en 2 db.

La figure 2 fournit un exemple de diagramme théorique et la figure 3 l'enregistrement photographique du diagramme expérimental correspondant (sur lequel le tracé pointillé reproduit le diagramme théorique).

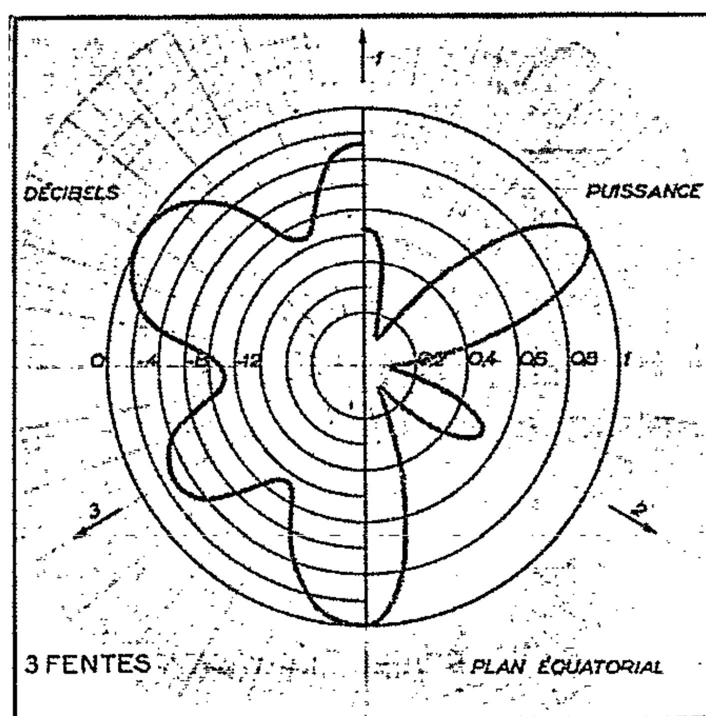


Fig. 2.

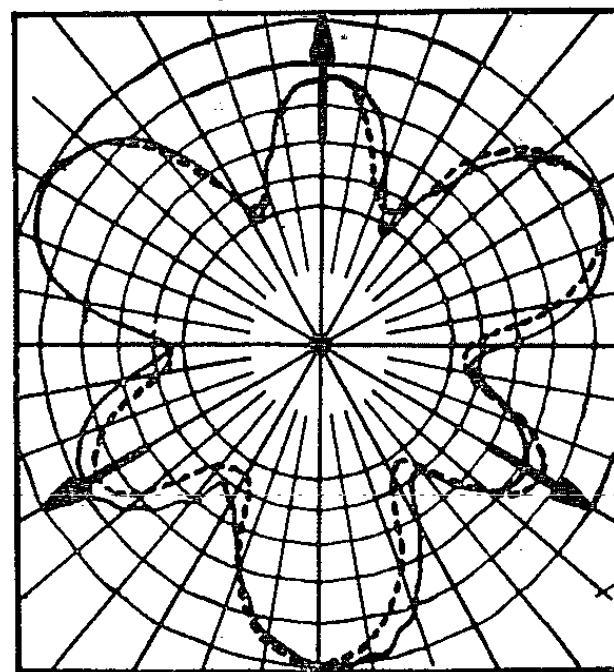


Fig. 3.

Les antennes étudiées étaient constituées par un guide circulaire E_{01}, le couplage des fentes aux courants longitudinaux du mode E_{01} étant réalisé par inclinaison des fentes d'un angle de 10° par rapport aux génératrices du cylindre, dispositif préconisé par J. Benoit [2]. Il apparaît notamment que la faible inclinaison des fentes n'introduit pas de différence sensible avec la théorie.

---

(2) *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 1296.

SPECTROSCOPIE. — *Absorption de la vapeur d'eau lourde dans l'ultraviolet de Schumann.* Note (*) de Mme ANDRÉE JOHANNIN-GILLES, présentée par M. Eugène Darmois.

Dans l'espoir d'élucider la nature des transitions observées dans l'absorption de la vapeur d'eau dans l'ultraviolet de Schumann ([1]), nous avons entrepris une étude de l'absorption de la vapeur d'eau lourde. Il n'a été fait, à notre connaissance, aucune étude quantitative de cette absorption. La seule étude, qualitative, est celle de Franck et Wood ([2]) qui signalent une bande analogue à celle de H_2O, dont le seuil est déplacé de 900 à 1200 cm^{-1} vers les courtes longueurs d'onde. Une étude de Cassel ([3]) sur la glace lourde constate de même un déplacement d'une bande continue, analogue à celle de H_2O solide, d'environ 1300 cm^{-1} vers les courtes longueurs d'onde. Les travaux de Mlle J. Doucet ([4]) sur D_2O liquide établissent également une plus grande transparence vers 1900 Å de D_2O par rapport à H_2O, par comparaison avec les mesures de K. Tsukamoto ([5]) sur H_2O.

Le dispositif expérimental est le même que pour H_2O ([1]). La pression dans la cuve d'absorption est déterminée par la tension de vapeur du liquide en présence dans un appendice maintenu à des températures constantes. Aucune mesure des tensions de vapeur de la glace lourde n'ayant été faite, à notre connaissance, au-dessous de 0°, il nous a fallu établir la courbe des tensions de vapeur de 0 à —30° C ([6]), L'eau lourde utilisée (Norsk Hydroelektrisk Kvaëlstofaktieselskab) contient 99,5 % d'oxyde de deutérium. Nous l'avons redistillée dans le vide. Les cuves d'absorption ont des longueurs de 6,2, 1,65 et de 1 cm.

Les spectres obtenus sont analogues à ceux de H_2O. On retrouve une bande continue avec plusieurs maxima. La loi de Beer-Lambert n'est pas vérifiée. La figure 1 représente les coefficients d'extinction de la vapeur d'eau lourde pour une cuve de 1 cm de longueur et des pressions de 3,55 et 8,40 mm de mercure.

Deux faits importants sont à signaler : 1° la limite d'absorption vers les grandes longueurs d'onde est déplacée vers les courtes longueurs d'onde d'environ 30 Å, soit 900 cm^{-1}, en accord avec les observations de Franck et

(*) Séance du 21 mars 1955.

([1]) A. JOHANNIN-GILLES, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 676.

([2]) *Phys. Rev.*, 45, 1934, p. 667.

([3]) *Proc. Roy. Soc.*, 153, 1936, p. 534.

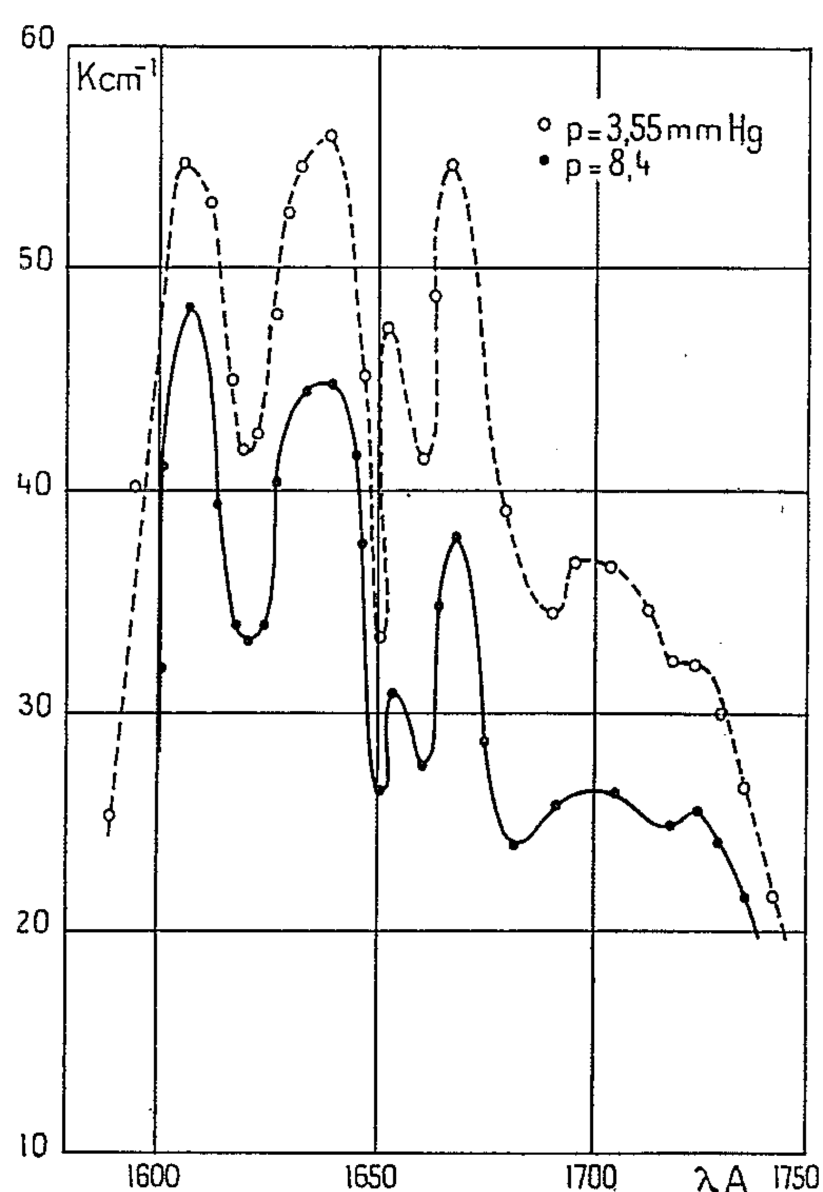
([4]) *Thèse*, Paris, 1944.

([5]) *Thèse*, Paris, 1927.

([6]) A. JOHANNIN-GILLES et P. JOHANNIN, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1470; A. JOHANNIN-GILLES et P. JOHANNIN, *J. Phys. Rad.* (à paraître).

Wood; 2° *les longueurs d'onde des maxima des bandes diffuses sont, aux erreurs d'expérience près, les mêmes que pour* H_2O.

Le déplacement a été interprété par Franck et Wood par la différence des énergies de zéro des deux gaz isotopiques ([2]).



La coïncidence des positions des bandes de H_2O et D_2O nous permet d'affirmer leur nature électronique. En effet, s'il s'agissait de bandes de vibration, le système de bandes de D_2O serait contracté par rapport à celui de H_2O dans un rapport de l'ordre de $\sqrt{2}$.

Ceci infirme les hypothèses de A. D. Walsh ([7]) et G. Rathenau ([8]) tentant de rattacher les maxima d'absorption observés dans H_2O aux fréquences fondamentales.

Les énergies d'un certain nombre d'états électroniques excités de H_2O ($^1B_1$, $^1A_2$, $^3A_1$, $^3B_1$, $^3A_2$, $^5A_1$, $^5B_1$, $^5A_2$) calculées par K. Niira ([9]) à l'aide des méthodes d'approximation par orbitales atomiques ont des valeurs de 4 à 8 eV, au-dessus de l'état de base, si l'on admet que l'angle HOH est $\pi/2$. Ces énergies sont du même ordre de grandeur que celles des bandes diffuses. Ces

---

([7]) *J. Chem. Soc.*, London, 1953, p. 2260.

([8]) *Z. Phys.*, 87, 1934, p. 32.

([9]) *J. Phys. Soc. Japan*, 7, 1952, p. 193.

dernières peuvent alors être attribuées à une prédissociation par recouvrement successif de ces états électroniques par un continu de dissociation en OH + H ou OD + D. On retrouve, parmi les transitions en jeu, celle proposée par R. S. Mulliken [10]

$$(2sa_1)^2(yb_2)^2(za_1)^2(2xb_1)^2 \quad {}^1A_1 \rightarrow (2sa_1)^2(yb_2)^2(za_1)^2(2xb_1)(3sa_1) \quad {}^{3,1}B_1.$$

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *État métastable de période courte dans* ^{99}Tc. Note (*) de MM. **Pierre Lehmann** et **Jacques Miller**, transmise par M. Frédéric Joliot.

Les niveaux d'excitation de ^{99}Tc obtenus après émission β de ^{99}Mo ont été récemment étudiés par Varma et Mandeville [1]. C. Levi et L. Papineau [2] viennent de confirmer et préciser ce schéma (*fig.* 1), que Medicus [3] avait déjà suggéré.

Le but de la présente étude était de déterminer la période de l'état à 180 kev de ^{99}Tc ou d'en donner au moins une limite supérieure.

La méthode employée est celle des coïncidences différées. Le dispositif expérimental est un montage à coïncidences « rapides-lentes », mis au point par Chaminade [4]. Le schéma de principe en est donné sur la figure 2. Le sélecteur à 10 canaux enregistre le spectre d'amplitudes des impulsions du détecteur A qui sont en coïncidence avec les impulsions du détecteur B dont l'amplitude est définie par le sélecteur à un canal. La résolution des coïncidences est définie par des circuits de mise en forme qui déclenchent chacun un signal de durée τ dès le début de l'impulsion du détecteur correspondant.

Contrôle de l'appareillage. — Nous avons mesuré la période de l'état excité à 85 keV de ^{133}Co, formé par émission d'un γ de 360 keV. Les conditions expérimentales sont les suivantes : le sélecteur a un canal (voie B) laisse passer les impulsions dues à toute l'énergie des γ de 360 keV ; le sélecteur à 10 canaux (voie A) donne aux environs de 85 keV, le spectre d'amplitude des impulsions qui coïncident avec les précédentes. Les mesures ont été faites avec $\tau = 2.10^{-9}$ s. Sur la figure 3, nous avons porté, en abscisses, l'excès du retard apporté aux impulsions de B sur le retard des impulsions A. En ordonnées, nous avons porté la surface du pic à 85 keV correspondant à chaque valeur du retard. Le taux de coïncidences fortuites était négligeable. La pente de la partie rectiligne

---

[10] *J. Chem. Phys.*, 3, 1935, p. 506.

(*) Séance du 17 janvier 1955.

[1] *Phys. Rev.*, **94**, 1954, p. 91.

[2] *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 1782.

[3] Medicus, Maeder et Schneider, *Helv. phys. Acta*, **24**, 1951, p. 72.

[4] Chaminade (A paraître).

de la courbe nous donne la période cherchée : $(6 \pm 0,4).10^{-9}$, en bon accord avec Graham et Bell $(6 \pm 0,4.10^{-9}$ s ([5]).

Mesures sur le rayonnement de ^{99}Mo. — Elles ont été faites également avec $\tau = 2.10^{-9}$s. Le sélecteur à un canal transmet les impulsions de B dues à toute l'énergie des γ de 740 keV; le sélecteur à 10 canaux donne le spectre d'ampli-

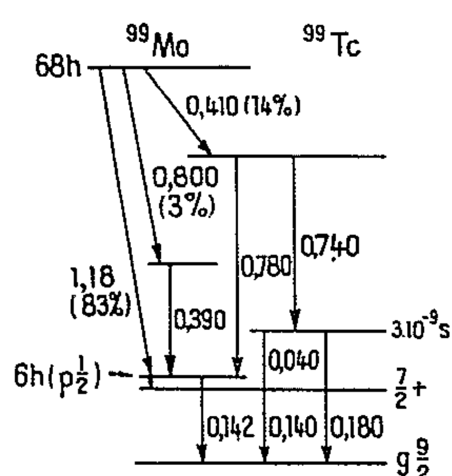


fig. 1

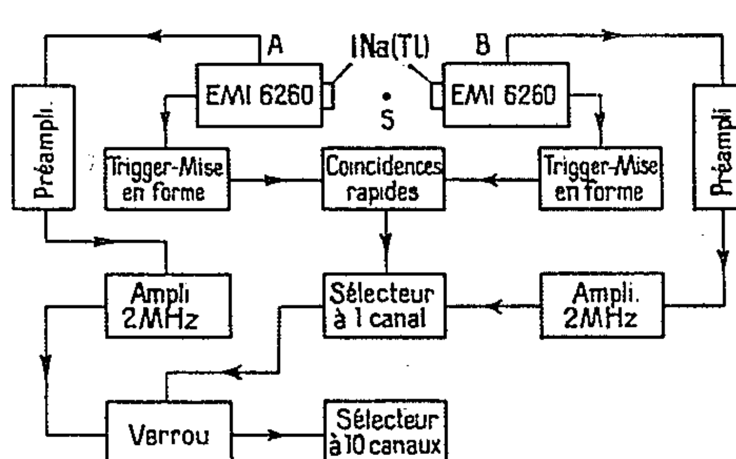


fig. 2

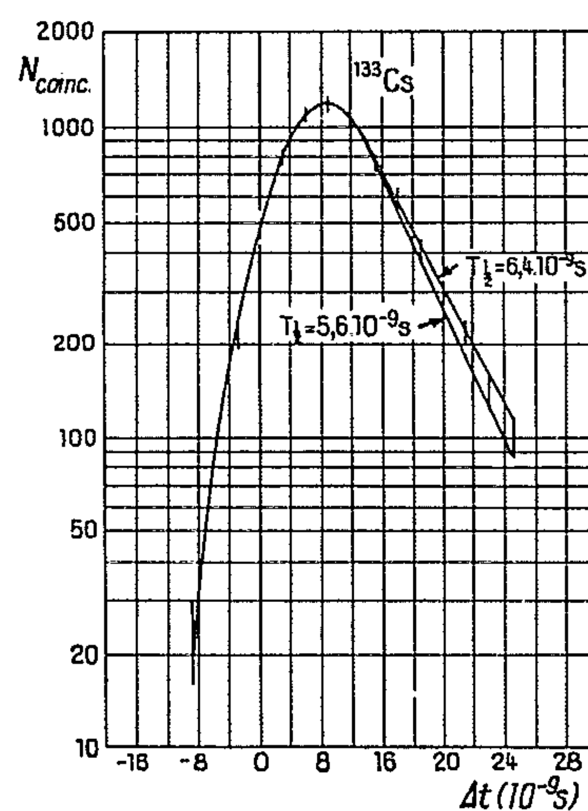


fig. 3

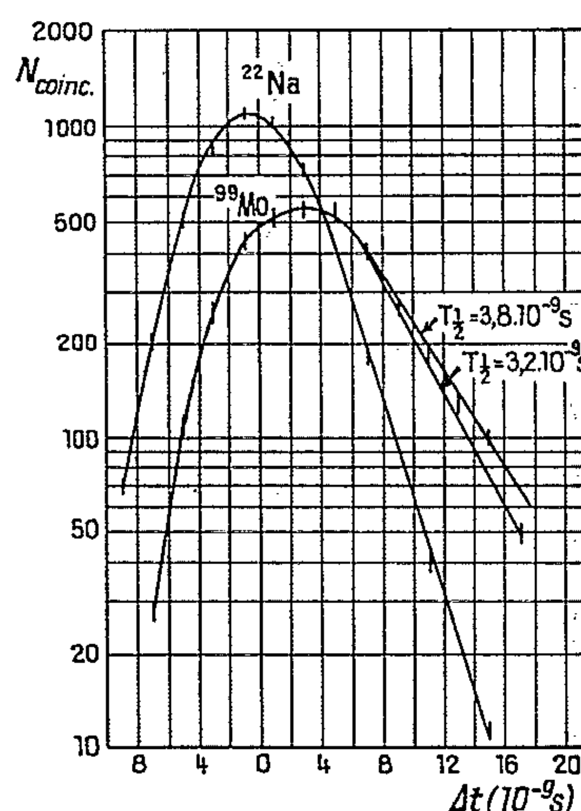


fig. 4

tude dû aux γ de 140 et 180 keV. Les pics des deux γ étant assez bien séparés, nous avons pu constater que leur rapport était pratiquement indépendant du retard. Sur la figure 4, nous avons porté en ordonnées la surface totale de ces deux pics.

La proportion des coïncidences fortuites était négligeable.

Sur la figure 4 est également tracée la courbe obtenue avec les γ d'annihilation des β^+ de ^{22}Na, le sélecteur à 10 canaux enregistrant des γ diffusés d'énergie voisine de 140 et 180 keV. La comparaison des deux courbes montre que les rayonnements de 140 et 180 keV de 99 Mo sont bien différés par rapport

---

(5) *Can. J. Phys.*, 31, 1953, p. 337.

à celui de 740 keV et qu'il ne s'agit pas d'un retard apparent qui pourrait être dû, pour des rayonnements peu énergiques, au fonctionnement des détecteurs.

Conclusion. — Notons tout d'abord que la proportion de γ de 140 et 180 keV en coïncidence avec les γ de 740 keV restant la même quel que soit le retard introduit, l'état à 140 keV a une vie moyenne inférieure à celle de l'état à 180 keV.

La période de cet état, déduite de la pente de la partie rectiligne du graphique est $(3,5 \pm 0,3).10^{-9}$ s.

Les « périodes partielles » peuvent être calculées à partir du rapport d'embranchement entre les voies de désexcitation 180 keV et 40-140 keV ([2]) ainsi que des coefficients totaux de conversion interne des transitions de 40 keV ([2]) et 140 keV ([3]). On obtient, pour la transition de 40 keV, une période partielle de quelques 10^{-7} s et, pour la transition à 180 keV, une période légèrement inférieure à 10^{-8} s. Elles correspondent assez grossièrement aux valeurs prévues d'après Weisskopf pour des transitions respectivement M_1 et E_2.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur la mise en évidence de sous-structures instantanées dans le noyau de carbone vis-à-vis des nucléons énergiques.* Note (*) de MM. **Pierre Cüer**, **Adham Samman** et **Jean Combe**, présentée par M. Francis Perrin.

10 étoiles bien mesurables $p(340\ \text{MeV}) + {}^{12}\text{C} \rightarrow p' + 3\alpha$ ont été analysées en détail. Selon les angles (p, p') et (p, α) et le bilan énergétique, 6 proviennent de chocs primaires uniques (p, α) (sous-structures) laissant ${}^{8}\text{Be}^{*}$. Une provient de $(p, {}^{3}\text{M})$, les autres sont issues de chocs multiples. Dans l'analyse expérimentale, on utilise une méthode de mesure commode et précise du coefficient de contraction à partir des chocs $(p, p\text{-libre})$.

Nous avons récemment signalé ([1]) quelques résultats expérimentaux globaux confirmant notre hypothèse de sous-structures instantanées dans les noyaux légers de l'émulsion photographique vis-à-vis des nucléons énergiques. Nous nous proposons dans cette Note d'étudier en détail les modalités de la désintégration globale (A) $p(340\ \text{MeV}) + {}^{12}\text{C} \rightarrow p' + 3\alpha - 7.28\ \text{MeV}$.

Dans 4 émulsions G 5 de 200 μ, contenant $\sim$ 5000 étoiles de tous genres ([2]), nous avons sélectionné 10 cas (A) bien mesurables. A cette énergie, on sait que seulement $\sim$ 10 % des interactions $(p, {}^{12}\text{C})$ suivent ce processus. Nous favorisons donc par ce choix l'apparition éventuelle de sous-structures α instantanées

(*) Séance du 28 mars 1955.

([1]) P. Cüer, J. Combe et A. Samman, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 75.

([2]) Exposées au synchro-cyclotron de Berkeley par le Professeur W. H. Barkas.

notamment pour une énergie d'interaction de l'ordre de 20 à 30 MeV. On sait, d'autre part, grâce à d'autres travaux ([3]) que, dans le modèle du noyau composé (basse énergie) lorsque ^{12}C dispose $\sim$20 MeV dans le système du centre de gravité, il se désintègre en 2 stades émettant une α et $^{8}Be^{*}$ puis $^{8}Be^{*} \rightarrow 2\alpha$. Il nous a semblé intéressant de comparer de très près les mécanismes d'interaction à ces énergies très différentes, notamment d'essayer de mettre éventuellement en évidence les α « primaires » seulement observables aux grandes énergies; preuves directes et définitives de l'existence phénoménologique de sous-structures α instantanées.

Mesures. — En plus du critère de discrimination (α, p) pas toujours décisif, les étoiles ont toujours été identifiées par leur bilan énergie — quantité de mouvement. Cela nous a amenés à mettre au point une méthode locale précise de mesure du coefficient de contraction à l'aide de chocs (p, p-libres) (3 branches coplanaires, somme des énergies calculées par les angles $= 340$ MeV). Pour les plaques observées, nous avons trouvé un coefficient constant égal à $2,25 \pm 0,03$.

$Ep - Ep'$ MeV.	Angle p, p' mesuré.	Angle p, p' calculé ($p - \alpha$).	$(E\alpha_1)_0$ MeV.	Niveaux de $^{8}Be^{*}$.	Écarts. Module.	Écarts. Direction.
$24,9 \pm 0,3$	$28^{\circ} \pm 1^{\circ}$	30°	$0,8 \pm 0,2$	$5,6 \pm 0,3$	6 %	3°
30,3 »	32 »	34	4 »	7,7 »	3	2
18,9 »	23 »	26	4,6 »	5,3 »	4	2
36 »	37 »	38	5,2 »	3,9 »	10	4
18,4 »	23 »	25	0,8 »	2,7 »	3	2
31,9 »	33 »	35	4 »	3,5 »	6	3
21,3 »	21 »	22 ([1])	–	–	1,5	$1^{\circ}30'$
36 »	19 »	(chocs multiples)			6	3
40,5 »	19		»		13	7
41,6 »	30 »		»		5	4

([1]) Calculé d'un choc $p - {}^{3}M$.

Les résultats de l'analyse sont indiqués dans le tableau. La première colonne indique l'énergie laissée par le proton incident mesurée par les 3α (les mesures de granulation et de scattering donnent une précision très inférieure). La deuxième colonne indique l'angle (p, p') mesuré avec un goniomètre spécial à fil d'araignée. La troisième colonne indique les résultats du calcul relativiste de cet angle, en supposant un seul choc (p, α-libre) ou, éventuellement, une autre sous-structure. Les angles de cette colonne étant trouvés systématiquement plus élevés que les valeurs expérimentales, la colonne 4 indique l'énergie d'agitation nécessaire à la particule α dans le noyau pour obtenir l'identité des colonnes 2 et 3. La colonne 5 indique les niveaux d'excitation de

([3]) P. CÜER et J. J. JUNG, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2401.

^{8}Be* dans les cas d'interactions primaires (p, α_1). Les deux dernières colonnes soulignent l'écart entre les quantités de mouvement incidentes de p (340 MeV), et émergentes (mesurées expérimentalement).

Interprétation. — Six étoiles sur dix sont compatibles avec un choc primaire unique p, α. Dans ces six cas, nous avons identifié la particule α émise dans le choc. Son angle avec le proton incident est bien celui qu'on peut calculer si l'on attribue à cette α une énergie initiale figurant dans la colonne 4. Identifiant ainsi la première α émise, nous avons calculé, utilisant les deux autres α les états d'excitation éventuels de ^{8}Be* résiduel. Les niveaux trouvés étant vraisemblables ([4]), ce fait, joint à l'identification des α_1 primaires indique que la réaction (A) a lieu en deux temps avec passage par ^{8}Be*. Des interactions protons-nucléons pour ces angles (p, p') donneraient des nucléons de 70 à 100 MeV qui sortiraient du noyau en donnant une autre réaction. Une étoile est compatible avec l'interaction primaire (p, ^{3}M) suivie d'un réarrangement du noyau et désintégration ultérieures en α, l'énergie totale laissée correspond du reste à un niveau de ^{12}C*. Les trois dernières étoiles du tableau sont vraisemblablement issues de chocs pluraux car l'énergie laissée est trop élevée pour un choc unique. Comme la première α n'est pas identifiée, les combinaisons vraisemblables sont trop nombreuses pour assurer que dans ce cas, la réaction passe encore par l'intermédiaire de ^{8}Be.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Cinétique de gonflement axial de la rayonne viscose.* Note (*) de M. **Jean Joly**, présentée par M. Pierre Chevenard.

Les anomalies observées au cours de l'évolution dans le temps du gonflement de la cellulose régénérée sont interprétées en admettant la superposition de trois phénomènes.

L'étude des variations de la longueur d'un fil de rayonne viscose au cours de son gonflement dans l'eau ou dans des solvants de la cellulose, permet la mise en évidence d'anomalies, particulières à certaines conditions expérimentales.

Dans ce but, nous avons employé une méthode ayant pour principe l'enregistrement photographique, en fonction du temps, d'un spot lumineux dont les déplacements sont liés, par un système mécanique et optique d'amplification, aux variations de longueur du fil ([1]).

On obtient ainsi des courbes caractéristiques (a), (b), (c), représentées sur la première ligne horizontale de la figure ci-après.

([4]) P. Cüer, J. J. Jung et R. Bilwes, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1405.

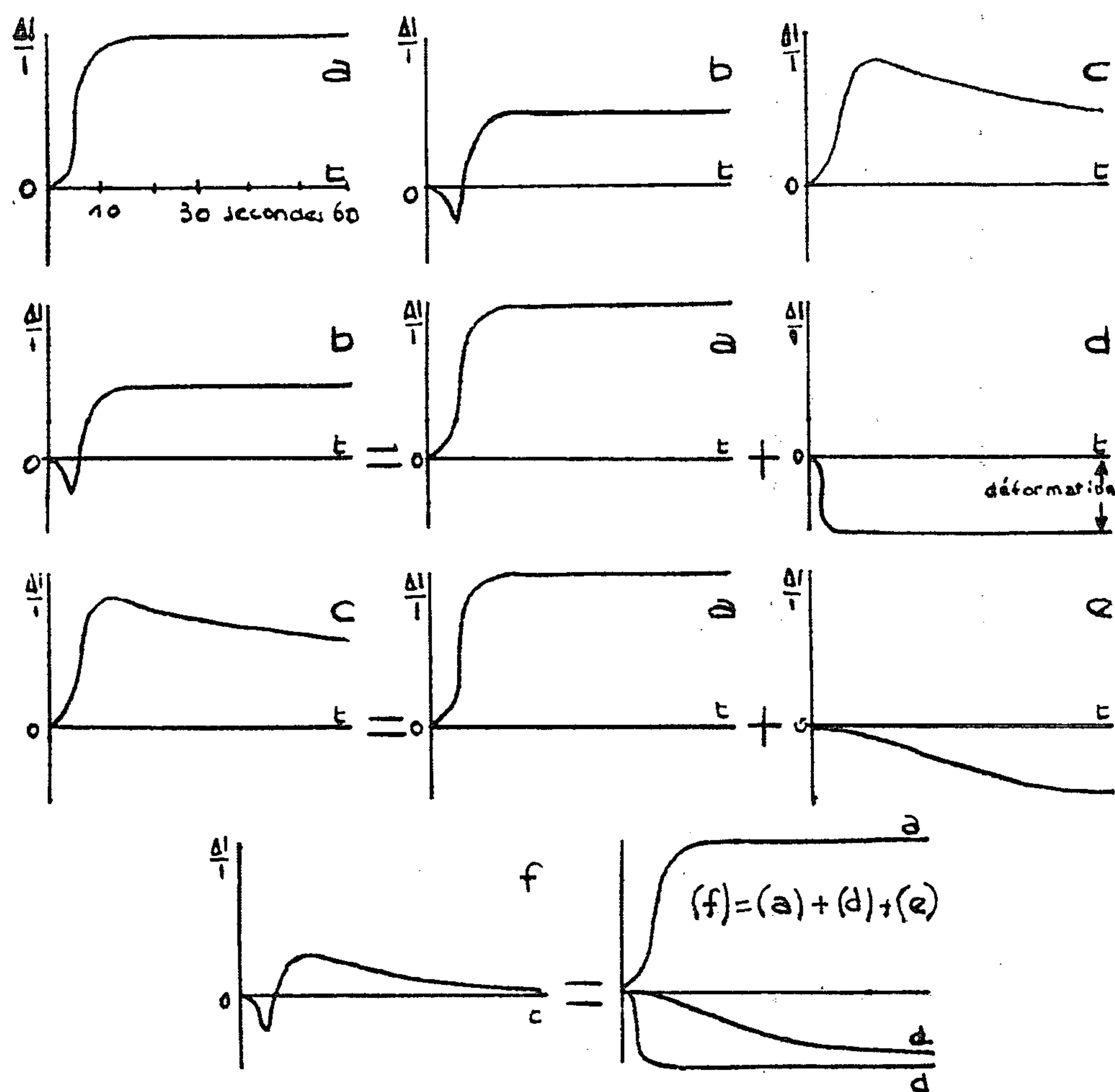
(*) Séance du 28 mars 1955.

([1]) Jean Joly, *Bull. Inst. Text. Fr.*, 49, 1954, p. 33-46.

La courbe (*a*) représente le gonflement longitudinal d'un fil normal dans l'eau.

La courbe (*b*) est relative à un fil préalablement déformé par une extension mécanique : elle met en évidence une contraction suivie d'un allongement.

La courbe (*c*) se rapporte à un fil non déformé, mais gonflé dans un milieu solvant de la cellulose, telle une solution de NaOH : ce fil s'allonge, puis se contracte.



On peut décomposer graphiquement chacune des courbes (*b*) et (*c*) en deux autres, dont l'une est (*a*) et l'autre, l'une des deux fonctions (*d*) ou (*e*) (deuxième et troisième lignes horizontales). Les ordonnées des asymptotes de ces courbes sont égales respectivement : à la déformation mécanique pour (*d*), et à une fonction de l'étirement de filature pour (*e*).

On a vérifié, dans le cas d'un fil déformé mécaniquement et, de plus, étudié

en milieu gonflant, que la courbe expérimentale obtenue est la somme $(f) = (a) + (d) + (e)$ (dernière ligne horizontale).

Tout se passe comme si le phénomène était la résultante de trois phénomènes simultanés mais indépendants.

S. M. Neale ([2]) a observé au cours du passage d'un film de cellulose régénérée d'un milieu gonflant (l'eau) à un autre (NaOH) ou l'inverse, la présence d'allongements et de contractions successifs. L'interprétation qu'il donne est basée sur la formation d'un sel entre les oxhydriles de la cellulose et la soude. Cette réaction provoque d'abord une augmentation de la concentration en soude à l'intérieur de la phase cellulose, puis la pénétration de l'eau : les variations de pression osmotique qui en résultent expliqueraient l'évolution du gonflement.

Nous estimons qu'il est préférable de rapprocher nos observations de celles de W. Weltzien ([3]) sur la rétraction des fils de rayonne dans la solution de NaOH et de la théorie de P. H. Hermans ([4]) relative à la « récupération » des déformations imposées à la cellulose par passage à un état de gonflement supérieur.

Nous pensons que cette hypothèse peut non seulement rendre compte des mesures à l'équilibre, mais aussi des résultats de l'étude cinétique. Les anomalies de la cinétique d'allongement proviennent à notre avis des différences de vitesse du gonflement d'une part, et de la « récupération » des déformations d'autre part.

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *La conductance chimique de la réaction* $2\,IH = I_2 + H_2$. Note (*) de M. **André Péneloux**, présentée par M. Frédéric Joliot.

La réaction $2\,IH = I_2 + H_2$ a été étudiée il y a déjà longtemps par Bodenstein ([1]) aussi bien au point de vue cinétique qu'au point de vue thermodynamique. Les résultats de Bodenstein ont été confirmés et précisés par Kistiakowski ([2]) et par Taylor et Christ ([3]). On peut donc considérer que la décomposition thermique de l'acide iodhydrique aussi bien que la réaction de l'iode sur l'hydrogène sont deux réactions bimoléculaires et que le rapport des deux constantes de vitesse est égal à la constante d'équilibre de la réaction

([2]) *J. Text. Inst.*, 20, 1929, p. 373.
([3]) *Melliands Textiber.* 7, 1926, p. 338.
([4]) *Physics and Chemistry of Cellulose Fibers*, Elsevier Publ., New-York, 1949, p. 443.

(*) Séance du 28 mars 1955.
([1]) *Z. für phys. Chem.*, 13, 1894, p. 56 et 29, 1899, p. 295.
([2]) *J. Am. Chem. Soc.*, 50, 1928, p. 2315.
([3]) *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 1377.

globale. D'autre part, la théorie cinétique des gaz permet de calculer le nombre des chocs efficaces et de donner une expression constante de vitesse,

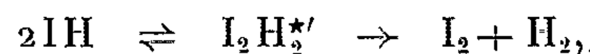
$$\varkappa = \sigma_{AB}^2 N\left(8\pi RT\frac{M_A+M_B}{M_A M_B}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{E}{RT}},$$

σ_{AB} est la moyenne des diamètres des molécules A et B; les M sont les masses moléculaires de A et de B. Ce calcul a été effectué par W. C. Mc C. Lewis (4); les constantes calculées ainsi sont du même ordre de grandeur que les constantes de vitesse expérimentales, aussi bien pour la réaction directe que pour la réaction inverse.

Considérons les deux schémas suivants :

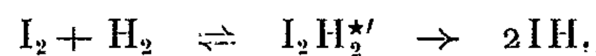
1° la réaction directe et la réaction inverse se font par le même mécanisme; il n'existe qu'un seul complexe activé qui peut se former aussi bien à partir des produits initiaux que des produits finaux;

2° la réaction directe et la réaction inverse ne se font pas par le même mécanisme. Pour la décomposition de l'acide iodhydrique pur, on a le mécanisme



$$2IH \rightleftharpoons I_2H_2^{\star\prime} \rightarrow I_2+H_2,$$

et pour l'action de l'iode sur l'hydrogène en absence d'acide iodhydrique

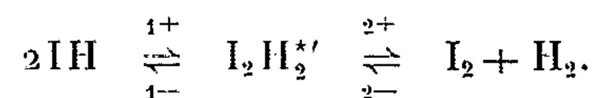


$$I_2+H_2 \rightleftharpoons I_2H_2^{\star\prime} \rightarrow 2IH.$$

Il existe alors deux complexes activés; l'un se forme surtout à partir des produits initiaux et l'autre à partir des produits finaux.

Dans les deux cas, nous allons calculer la conductance chimique de la réaction globale (5) qui est limite de $dv/d(A/T)$ lorsque l'affinité A tend vers zéro.

Dans le premier cas, le mécanisme à l'équilibre peut être schématisé de la manière suivante :



$$2IH \underset{1-}{\overset{1+}{\rightleftharpoons}} I_2H_2^{\star\prime} \underset{2-}{\overset{2+}{\rightleftharpoons}} I_2+H_2.$$

Conformément au principe de la réversibilité microscopique, chaque réaction est supposée se faire dans chaque sens avec la même vitesse. La conductance chimique de la réaction globale est L, tel que

$$\frac{1}{L}=\frac{1}{L_1}+\frac{1}{L_2},$$

avec

$$L_1=\frac{1}{R}k_1^{+}(IH)^2, \qquad L_2=\frac{1}{R}k_2^{-}(I_2)(H_2).$$

(4) *J. Chem. Soc.*, **113**, 1918, p. 471.

(5) *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 758.

Le calcul donne

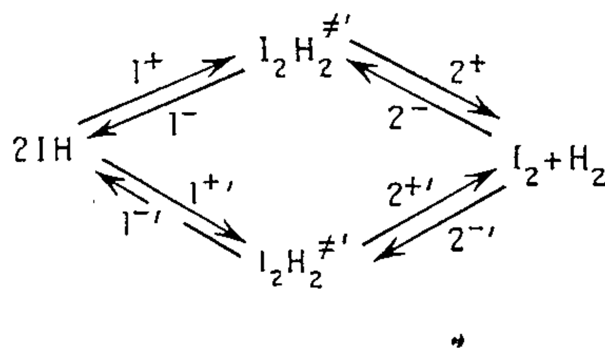
$$L = \frac{1}{R} k_1^{+} \frac{k_2^{+}}{k_1^{-} + k_2^{+}} (IH)^2 = \frac{1}{R} k_2^{-} \frac{k_1^{-}}{k_1^{-} + k_2^{+}} (I_2)(H_2).$$

Au voisinage de l'équilibre, la réaction globale se comporte donc comme une réaction élémentaire de constantes de vitesse :

$$k^{+} = k_1^{+} \frac{k_2^{+}}{k_1^{-} + k_2^{+}}, \qquad k^{-} = k_2^{-} \frac{k_1^{-}}{k_1^{-} + k_2^{+}}.$$

Les constantes calculées par la théorie cinétique des gaz sont k_1^{+} et k_2^{-} ; on voit que si k_1^{-} est voisin de k_2^{+}, les deux constantes de vitesse sont du même ordre de grandeur que les constantes calculées par la théorie cinétique des gaz.

Dans le deuxième cas, le mécanisme à l'équilibre est :



Puisque l'acide iodhydrique donne beaucoup de $I_2H_2^{\star\prime}$ et peu de $I_2H_2^{\star\prime}$, on a $k_1^{-} \gg k_1^{-\prime}$ et de même $k_2^{-\prime} \gg k_2^{-}$.

On voit aisément que ceci entraîne

$$L_1 \gg L_2 ; \qquad L'_2 \gg L'_1,$$

car L_1 et L'_2 sont du même ordre de grandeur. La conductance chimique de la réaction globale est alors

$$L = L_2 + L'_1 = \frac{1}{R} (k_1^{+\prime} + k_2^{-} K)(IH)^2 = \frac{1}{R} \left(\frac{k_1^{+\prime}}{K} + k_2^{-} \right) (I_2)(H_2),$$

où K est la constante d'équilibre de la réaction globale. Au voisinage de l'équilibre, cette réaction se comporte donc comme une réaction élémentaire de constantes de vitesse :

$$k^{+} = k_1^{+\prime} + k_2^{-} K ; \qquad k^{-} = \frac{k_1^{+\prime}}{K} + k_2^{-}.$$

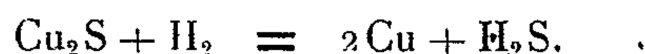
Ces deux constantes de vitesse sont respectivement beaucoup plus petites que les constantes k_1^{+} et $k_2^{-\prime}$ que l'on peut calculer par la théorie cinétique des gaz. Ce deuxième schéma conduit donc à un résultat en contradiction avec l'expérience.

THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE. — *Sur une cause d'erreur dans l'étude expérimentale de certains équilibres chimiques faisant intervenir une solution solide.* Note (*) de M. **Daniel Balesdent**, présentée par M. Frédéric Joliot.

L'étude expérimentale d'équilibres chimiques faisant intervenir une solution solide est sans doute la meilleure méthode qui permette de déterminer les activités des constituants de la solution.

Habituellement, on considère que des valeurs stationnaires de pressions ou de compositions de gaz sont des valeurs d'équilibre si, perturbant ces pressions ou compositions, on retrouve après un certain temps leurs valeurs initiales. Ce critère n'est plus suffisant ici. Comme nous allons le montrer, le croire tel peut amener des erreurs importantes en raison de la lenteur des phénomènes de diffusion à l'état solide.

Nous prendrons comme exemple l'équilibre de réduction du sulfure cuivreux par l'hydrogène, en présence d'or [1], suivant la réaction



$$Cu_2S + H_2 \rightleftharpoons 2Cu + H_2S.$$

A l'équilibre, le rapport $\rho = p_{H_2S}/p_{H_2}$ des pressions partielles d'hydrogène sulfuré et d'hydrogène est lié à l'activité a du cuivre dans l'alliage par la relation $K = \rho a^2$, où K est la constante d'équilibre de la réaction. A une température donnée, a ne dépend que du titre N en cuivre de l'alliage; ainsi ρ et N sont liés de façon univoque. Une condition particulière définira l'équilibre : imposer ρ, si l'on opère par balayage, ou les masses des corps réagissants, si l'on opère en circuit fermé. Pour atteindre cet équilibre, il faut d'abord que l'alliage soit homogène. Or une telle homogénéisation ne peut se faire, par diffusion à l'état solide, qu'à de très petites distances; l'homogénéisation à grande distance exige l'intermédiaire de la phase gazeuse.

En effet, à une valeur ρ_i du rapport ρ, à un moment donné, correspond une valeur N_i du titre N telle que le couple ρ_i—N_i soit un couple de valeurs d'équilibre. Si certaines parties de l'alliage ont alors un titre N supérieur à N_i, ces parties se sulfureront aux dépens de l'hydrogène sulfuré des gaz et leur titre en cuivre diminuera; au contraire, si certaines parties ont un titre N inférieur à N_i, celles-ci s'enrichiront en cuivre aux dépens du sulfure cuivreux présent dans leur voisinage immédiat, par réaction de ce sulfure sur l'hydrogène. C'est ainsi que l'homogénéisation par les gaz pourra se faire.

Or, s'il n'y a aucun obstacle au premier de ces processus, le second est conditionné par la présence de sulfure de cuivre dans le voisinage. S'il n'y en a pas assez, on aura équilibre des gaz avec certaines parties d'alliage de titre N_e,

(*) Séance du 28 mars 1955.

[1] D. Balesdent, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 760.

d'autres parties restant totalement inertes, avec des titres N_j inférieurs à N_e. On déduit de ceci deux conclusions :

1° un tel équilibre aura toutes les apparences d'un équilibre vrai, répondant au critère que nous avons donné précédemment, bien que l'alliage soit hétérogène ;

2° les gaz seront en équilibre avec un alliage de titre supérieur au titre moyen déduit par bilan. Le rapport ρ étant une fonction décroissante de N, les valeurs de ρ seront trop faibles, car elles s'appliqueront à des titres N trop forts.

Voyons maintenant dans quelles conditions cette éventualité peut se présenter. Ne pas trouver localement assez de sulfure de cuivre veut dire que l'on n'avait pas, localement, assez de cuivre (à l'état de sulfure ou de métal) pour arriver à faire l'alliage de titre N_e. Comme les atomes de cuivre ne migrent pratiquement pas sur des distances macroscopiques, il suffit pour qu'il en soit ainsi que le cuivre n'ait pas été suffisamment bien réparti dans le mélange initial. Si l'on part d'un mélange de poudres (cuivre et or, ou sulfure de cuivre et or), on ne pourra jamais savoir si celles-ci ont été suffisamment homogénéisées. On risque ainsi de faire des erreurs, bien que les équilibres obtenus aient toute l'apparence d'un équilibre vrai. On évitera cet écueil en partant d'un alliage homogène divisé, des feuilles très minces d'alliage, par exemple.

Nous avons mis expérimentalement ce phénomène en évidence : nous avons effectué, par la même méthode [1], des mesures de ρ au-dessus d'alliages obtenus en partant, d'une part de feuilles d'alliage de 10 μ d'épaisseur [1], d'autre part d'un mélange de poudres d'or et de cuivre (or précipité au formol à froid, et cuivre électrolytique Merck en poudre). Dans l'un et l'autre cas nous avons attendu suffisamment longtemps pour obtenir des compositions de gaz stationnaires; ces compositions stationnaires sont les mêmes, qu'elles soient atteintes par valeurs supérieures ou inférieures. Nous donnons dans le tableau suivant les valeurs à 530° C relevées sur nos courbes, obtenues à partir de nos mesures avec l'alliage en feuilles (ρ_1), avec le mélange de poudre de cuivre et d'or (ρ_2) et enfin les valeurs obtenues par Knepper et Schenck [2], opérant sur des mélanges de sulfure cuivreux et d'or en poudres (ρ_3).

N.	ρ_1.	ρ_2.	ρ_3.
0,15	1,24	0,682	0,515
0,20	0,520	0,238	0,235
0,25	0,238	0,091	0,136
0,30	0,114	0,037	0,075
0,35	0,056	0,013	0,03
0,40	0,029	–	0,02

[2] N. G. Schmahl, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 266, 1951, p. 1-29.

On voit que l'ampleur d'une telle source d'erreur peut être considérable. On retrouvera celle-ci dans tous les équilibres faisant intervenir une solution solide dont les composants ne sont pas susceptibles de donner de composés volatils dans le système étudié. En effet, seul un composé volatil permet la migration des composants de la solution solide à des distances auxquelles la diffusion ne se fera plus.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Mise en évidence des imperfections de structure dans les « sous-grains » des cristaux métalliques.* Note (*) de MM. **Aurel Berghezan** et **Jean Hérenguel**, présentée par M. Georges Chaudron.

Ces dernières années, de nombreux auteurs ont mis en évidence l'existence d'une sous-structure dans les cristaux uniques de métaux purs et d'alliages. On a pu montrer que les « sous-grains », qui se développent au cours d'un recuit à basse température dans le volume des monocristaux fortement écrouis, apparaissent imparfaits et se perfectionnent au fur et à mesure de leur croissance.

Nous avons étudié par micrographie l'arrangement de la sous-structure de monocristaux d'aluminium à 3 % de magnésium en solution solide homogène, fortement écrouis, et son évolution progressive au cours de recuits aux basses températures.

L'étude a été faite par la méthode de P. Lacombe et L. Beaujard ([1]) sur pellicules minces d'oxydation anodique. Pour augmenter la sensibilité des observations, nous avons dû définir de façon très précise les conditions d'oxydation, pour obtenir la teinte la plus favorable. C'est la gamme des bleus de premier ordre qui révèle ainsi des détails, invisibles dans les autres teintes comme dans les autres ordres. Les teintes peuvent être reproduites avec beaucoup de fidélité et la structure peut être analysée dans ses plus fins détails et imperfections.

Les échantillons ainsi oxydés ont été observés par examen au microscope polarisant par réflexion, à fort grossissement (600 et plus). Les observations générales qui ont été faites sont exposées dans un autre travail. Nous décrirons ici un aspect particulier, mais tout à fait typique, de l'évolution structurale.

A l'état fortement écroui, le grain apparaît en lumière polarisée morcelé en bandes et en cellules de teintes différentes. Aux premières étapes du recuit, on observe, dans ce motif défini par l'écrouissage, des sous-grains qui grossissent ensuite progressivement. Lorsqu'ils atteignent une dimension de 5 à 10 μ, il est possible de voir par endroits des colonies de sous-grains, ayant tous la même couleur d'ensemble, mais présentant chacun des différences de teinte du centre vers la périphérie (claire au centre, et de plus

(*) Séance du 28 mars 1955.

([1]) *Journées des États de Surface*, Paris, octobre 1945, p. 44.

en plus foncée vers la périphérie). Nous attribuons ces variations de teinte à la présence des défauts de structure qui seraient de plus en plus denses de l'intérieur vers la périphérie de chaque sous-grain, ceci en accord avec des observations analogues faites sur des matériaux transparents, en lumière polarisée ([2]), ([3]). De plus, il est possible que ces défauts ne soient pas isolés, mais *associés* à des atomes solutés (il s'agit de la solution solide Al-Mg à 3 % homogène).

En prolongeant le recuit, on s'aperçoit que ces sous-grains à contours « épais » grossissent et que les différences de teinte s'estompent progressivement, la couleur claire du centre gagnant continuellement du terrain, jusqu'au moment où tous les individus d'une même colonie présentent des teintes uniformes. A ce stade, les sous-grains ont tout à fait l'apparence et les propriétés de véritables grains en texture d'orientation : les sous-joints se rencontrent alors avec les angles propres aux joints de grains et présentent toutes les caractéristiques de ceux-ci.

Un certain équilibre paraît être atteint à ce moment entre leurs interfaces, car le grossissement ne se poursuit plus, ou très peu, si on prolonge le recuit. Ceci montre que ce grossissement n'est pas dû exclusivement à l'énergie liée aux sous-grains, mais aussi, et ceci est le facteur essentiel, aux défauts emprisonnés dans leur volume qu'ils refoulent continuellement vers la périphérie. Nos micrographies en couleur seront présentées dans une publication plus développée.

En conclusion, nous avons montré, par une méthode micrographique très fine, que :

a. Les sous-grains n'apparaissent parfaits que très tard, par recuit à basse température. De nombreux défauts sont éliminés progressivement de leur volume entier, avant et au fur et à mesure de leur croissance.

b. Leur croissance n'est pas liée uniquement aux énergies des sous-joints, mais également aux défauts qu'ils contiennent dans leur volume.

c. Une filiation existe entre les sous-joints et les joints véritables et il en est de même entre les sous-grains et les grains en texture d'orientation.

CHIMIE MINÉRALE. — *Séparation des terres yttriques par échange d'ions. Utilisation de l'acide éthylène-diamino-tétracétique.* Note ([*]) de M. **Jean Loriers**, présentée par M. Paul Lebeau.

L'isolement des éléments du groupe yttrique est la partie la plus délicate du travail de séparation des terres rares, en raison du grand nombre de

---

([2]) J. F. Nye, *Proc. Roy. Soc.*, H 198, 1949, p. 190.

([3]) E. Orowan, *Symposium on internal stresses* (*Inst. of Met.*, 1948, p. 47).

([*]) Séance du 21 mars 1955.

constituants de ce groupe et de l'extrême similitude de leurs propriétés chimiques. De plus, la présence de l'yttrium en proportion dominante (40 à 60 %) complique encore la purification des autres éléments dont quelques-uns (ceux de numéro atomique impair) sont très peu abondants dans les mélanges naturels.

Seule la technique des échanges d'ions permet actuellement de réaliser assez rapidement des séparations totales ([1]). Mais même par cette méthode, il n'est pas possible de préparer en une seule opération des quantités appréciables de produits purs. Les traitements doivent être conduits par étapes successives, les fractions obtenues dans une séparation servant de matière première pour de nouvelles séparations. Si l'on veut retirer en fin de cycle des quantités non négligeables des éléments les moins abondants (Eu, Tb, Ho, Tm, Lu), il est donc nécessaire de mettre en œuvre des masses importantes de produits bruts.

L'acide citrique, généralement utilisé comme éluant dans les colonnes échangeuses d'ions, est peu indiqué dans ce cas, car il ne déplace les terres rares que très lentement et donne des solutions très diluées. C'est la raison pour laquelle nous lui avons préféré, au Laboratoire des Terres Rares du C. N. R. S., des solutions à base d'acides amino-poly-acétiques ([2]).

Pour le traitement des terres yttriques, nous avons employé surtout l'acide éthylène-diamino-tétracétique. Certaines précautions doivent être prises toutefois avec cet acide; en particulier, l'état ionique de la résine doit être soigneusement contrôlé avant l'élution. En effet, l'acide organique, insoluble à l'état libre, risque de précipiter de sa solution au contact des ions H libérés par une résine trop acide. D'autre part, le domaine de stabilité des complexes qu'il forme avec les terres rares s'étend jusqu'à des pH assez acides (inférieurs à 2 pour les derniers éléments yttriques). Par suite, sur une résine trop alcaline, les terres rares complexées par la solution éluante passeront à travers la colonne sans que les phénomènes d'adsorption et désorption nécessaires à leur séparation puissent se produire. En pratique, de bons résultats sont obtenus en travaillant sur une colonne en cycle ammonium dont la partie supérieure est mise en cycle acide, ce qui permet de faire précéder les terres rares dans leur progression par un « front d'hydrogène » qui ramène le pH à une valeur assez basse dans la zone des échanges.

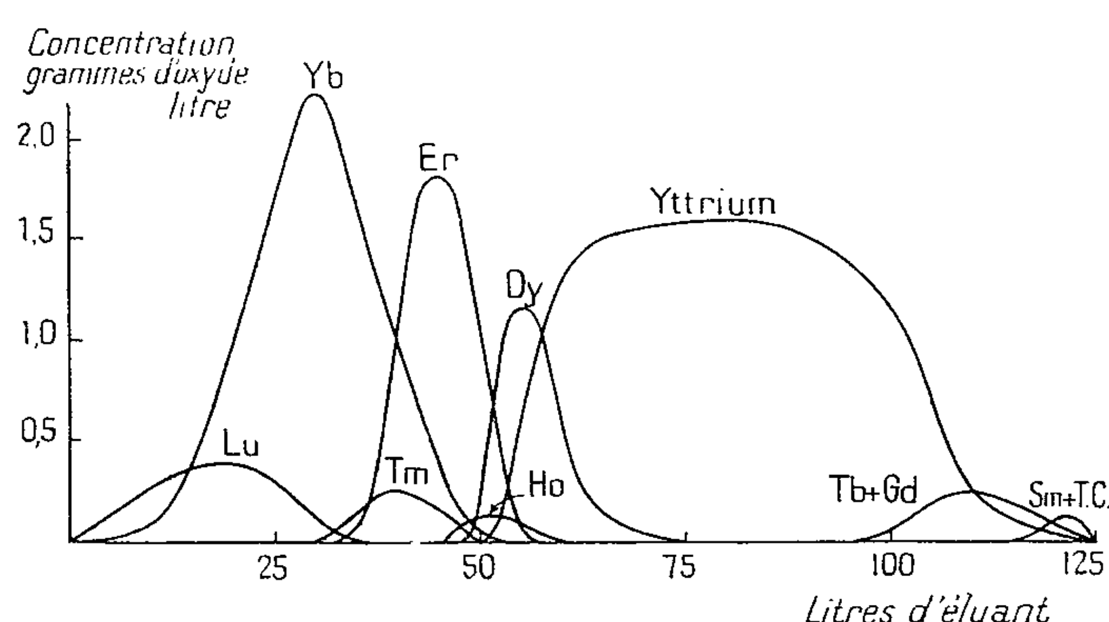
La figure 1 représente à titre d'exemple les courbes d'élution obtenues dans le traitement de 200 g de terres yttriques provenant du xénotime,

---

([1]) Spedding et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 2815; 76, 1954, p. 612 et 2557; R. C. Vickery, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 4357.

([2]) J. Loriers et D. Carminati, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1328; V. K. Iya et J. Loriers, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1413.

sur une colonne de 1,50 m de long et 11 cm de diamètre, avec une solution éluante contenant 1 % de sel de sodium de l'acide éthylène-diamino-tétracétique et ajustée à pH 3,5 par addition d'acide acétique. On remarquera la succession des éléments suivant l'ordre inverse de leur numéro atomique et la position de l'yttrium entre Dy et Tb. La séparation a été achevée après passage de 125 l d'éluant; il en faudrait au moins dix fois plus avec une solution d'acide citrique à 5 % et pH 2,8.



Des élutions encore plus rapides pourraient être obtenues avec de plus fortes concentrations du complexant et des pH plus basiques. Ces conditions favorisent d'autre part le passage de l'yttrium en tête du fractionnement, avec les terres à P. M. élevé. Elles sont donc particulièrement indiquées pour éliminer cet élément des mélanges riches en terres yttriques de P. M. bas. Ainsi, pour la préparation de concentrés de gadolinium et de samarium à partir de terres yttriques extraites de la monazite, nous avons choisi des concentrations de 2 % et des pH de 5 ou 6. Au contraire, dans le traitement des terres yttriques riches en éléments à P. M. élevé, pour se débarrasser de l'yttrium, on a intérêt à le localiser en queue de fractionnement (cas de la figure). On travaille alors avec des éluants plus dilués et des pH acides, qui sont d'ailleurs, dans ce cas, plus favorables à la sélectivité de l'élution, en raison de la plus grande stabilité des complexes des derniers éléments yttriques.

En définitive, l'acide éthylène-diamino-tétracétique permet de réaliser des séparations aussi efficaces et beaucoup plus rapides que l'acide citrique. En choisissant des conditions de travail convenables, il est possible d'obtenir dès la première opération une forte proportion de mélanges binaires ou ternaires, et trois ou quatre séparations successives sont en principe suffisantes pour isoler à l'état pur n'importe quel élément yttrique, même l'un des plus rares.

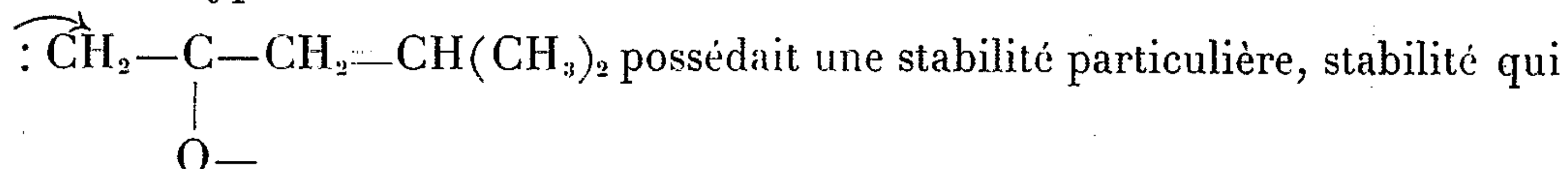
Des résultats intéressants ont été également obtenus dans le traitement

des mélanges yttriques par le procédé des colonnes en série ([3]). Cette méthode nous a permis, par exemple, de préparer des quantités importantes de concentrés du groupe erbique, qui sont actuellement en cours de fractionnement pour l'extraction du thulium.

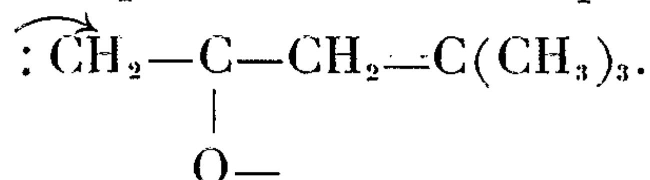
CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensations mixtes de l'éthanal avec la méthyl-4 pentanone-2 et la diméthyl-4.4 pentanone-2.* Note (*) de MM. **Jacques-Émile Dubois** et **Robert Luft**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les deux pentanones-2 substituées en C_4 (Me-4 et diMe-4,4 pentanone-2) se condensent avec l'éthanal en présence de catalyseur basique par l'intermédiaire de leur groupe méthyle terminal en α du carbonyle cétonique. Dans certaines conditions le chlorure d'isopropylmagnésium (Cliso PrMg) permet la même cétolisation mixte; dans ce dernier cas on isole en outre une β-dicétone

L'étude des mécanismes des condensations hydroxycarbonyliques nous a amenés à supposer que dans certains cas la cétolisation s'effectue par l'intermédiaire du carbanion cétonique le plus stable ([1]). Pour essayer d'interpréter les phénomènes d'ionisation il faut envisager des effets structuraux parmi lesquels l'effet d'hyperconjugaison mérite d'être retenu, tout au moins comme hypothèse de travail. Nous avons cherché à voir si le carbanion



$:CH_2—C(—O^-)—CH_2—CH(CH_3)_2$ possédait une stabilité particulière, stabilité qui pourrait être éventuellement imputée à un effet d'hyperconjugaison transmis par alternance. Le phénomène devrait être accru pour le carbanion



$:CH_2—C(—O^-)—CH_2—C(CH_3)_3$.

On sait que l'éthanal se fixe sur le groupe méthylène situé en α du carbonyle de la pentanone-2 ([2]); au contraire nous avons montré récemment ([3]) que la cétolisation mixte basique de cet aldéhyde avec la méthyl-4 pentanone-2 a lieu par l'intermédiaire du groupe méthyle en α du carbonyle de cette cétone : *l'introduction d'un groupe méthyle en position 4 dans la molécule de la pentanone-2 entraîne donc une orientation différente de la réaction de cétolisation.*

([3]) F. Trombe et J. Loriers, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1670.

(*) Séance du 21 mars 1955.

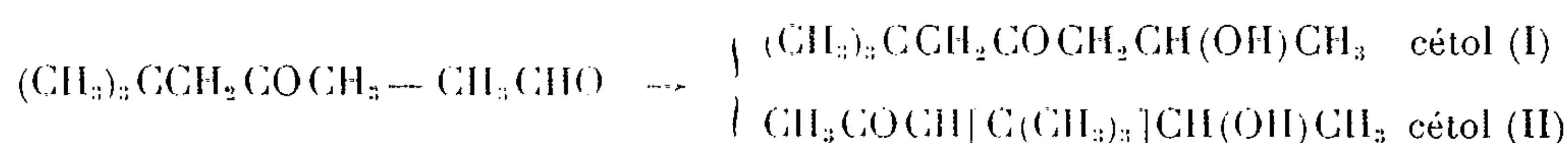
([1]) J. E. Dubois, *Colloque International n° 56 du C. N. R. S.; Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 272-278.

([2]) J. Colonge, *Bull. Soc. Chim.*, 1927, p. 325-328.

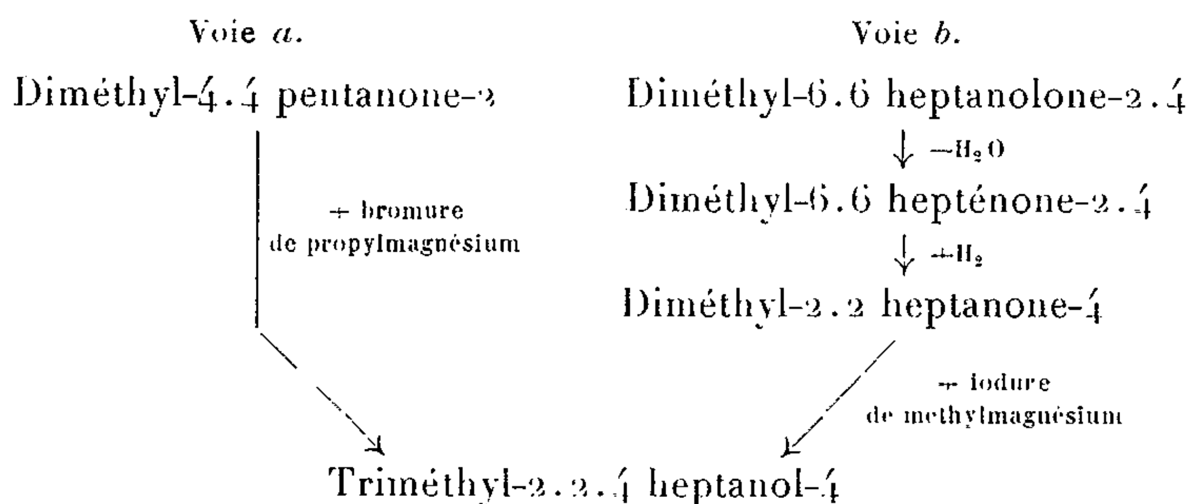
([3]) J. E. Dubois, R. Luft et F. Weck, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2289.

Dans la présente Note nous montrons d'une part qu'*il en est de même lorsqu'on introduit deux groupes méthyle en 4 dans la pentanone*-2 (diméthyl-4.4 pentanone-2), d'autre part que cette nouvelle orientation a lieu même lorsqu'on change la méthode de condensation.

A. *Condensation de la diméthyl-4.4 pentanone-2 par catalyse basique :*



La condensation catalytique en présence de potasse alcoolique a été effectuée selon la technique opératoire déjà mise au point pour d'autres opérations ([4]), elle a conduit à une seule β-hydroxycétone (Rdt 38 %) : le cétol (I) ou diméthyl-6.6 heptanolone-2.4 ($É_{10}$ 88-90° C; n_D^{25} 1,4322; d_4^{25} 0,905). Pour établir la structure du cétol le même alcool tertiaire a été préparé selon deux voies *a* et *b* conformément au schéma :



B. *Méthode de cétolisation mixte par Cliso* Pr Mg. — La méthode de condensation au Cliso Pr Mg a été mise au point par l'un de nous ([5]) pour la duplication des cétones. Nous avons cherché à l'étendre à la préparation de β-cétols mixtes, pour vérifier si l'orientation de la cétolisation dépendait du réactif utilisé.

Il y avait lieu de craindre *a priori* que l'agent magnésien ne provoque plusieurs condensations simultanées et que l'isolement du β-cétol mixte devienne très difficile. M. Liebscher ([6]) étudie la méthode au Cliso Pr Mg pour des cas où la cétolisation duplicatrice ne peut avoir lieu. Nos recherches ont porté sur des exemples où la duplication peut prendre place et sur les conditions qui favorisent la cétolisation mixte à son détriment. *Nous avons constaté que le meilleur rendement en cétol mixte est atteint en faisant tomber le mélange « cétone-aldéhyde » goutte à goutte dans la solution magnésienne et en choisissant pour les réactifs le rapport molaire cétone/éthanal/Cliso* Pr Mg = 1/(3/2)/1.

([4]) J. E. DUBOIS et R. LUFT, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, p. 1148-1150.

([5]) J. E. DUBOIS, *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 1018.

([6]) *Thèse rer. nat.*, Sarrebrück (sous presse).

Les cétols mixtes obtenus sont ceux qu'on isole lors de la condensation catalytique classique. On voit que les deux méthodes A et B orientent la réaction dans le même sens.

C. *Condensation organo-magnésienne et formation de β-dicétone.* — Au cours de chacun de nos essais de cétolisation à l'aide de Cliso Pr Mg il s'est formé une certaine quantité d'une β-dicétone (resp. isovalérylacétone et néohexoylacétone) qui ne paraît pas résulter de l'oxydation du cétol mixte correspondant. Ces dicétones ont été caractérisées par leurs sels de cuivre (resp. F 155-157°C et 117-118°C). Le sel de la néohexoylacétone existe à l'état anhydre et sous forme d'hydrate à $2 H_2O$. Cette réaction de formation de β-dicétone paraît être générale et fait l'objet de recherches complémentaires.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la structure des produits de condensation de l'éthanal avec la pentanone-2 et la butanone-2.* Note (*) de MM. **René Heilmann**, **Gabriel de Gaudemaris** et **Paul Arnaud**, présentée par M. Marcel Delépine.

La distillation analytique a permis de mettre en évidence que l'éthanal, par condensation avec la pentanone-2 et la butanone-2, fournit des proportions notables de cétone éthylénique à chaîne linéaire, correspondant à une réaction sur le groupe méthyle adjacent à la fonction carbonyle (respectivement 40 % et 15 %).

Au cours de notre étude sur l'éthyl-3 pentène-3 one-2 (¹), nous avons examiné le produit obtenu par déshydratation de l'éthyl-3 pentanol-4 one-2, provenant de la condensation de l'éthanal sur la pentanone-2 en milieu alcalin.

La courbe de distillation analytique (*fig.* 1) obtenue comme précédemment (¹), révèle la présence, dans ce produit brut, de deux corps (I) et (II).

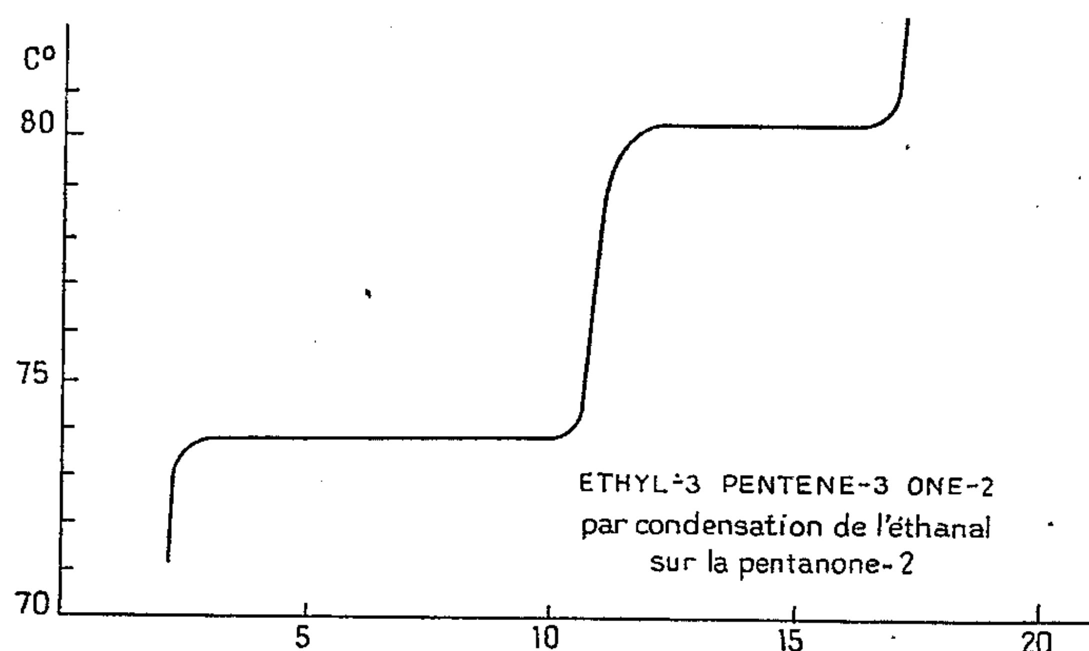


Fig. 1.

(*) Séance du 28 mars 1955.

(¹) R. Heilmann, G. de Gaudemaris et P. Arnaud, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 1433.

(I) a pour constantes : $\acute{E}_{31}$ 73°,9, n_D^{20} 1,4498, λ_{max} 230 et 311 mμ, ε_{max} 15 200 et 49. DNPH : F 157, SC_I : F 197. Nous avons identifié ce produit à l'un des isomères (SC : F 201) de l'éthyl-3 pentène-3 one-2 antérieurement séparés sous forme de leurs semicarbazones, par l'un de nous ([2]).

(II) a pour constantes : $\acute{E}_{31}$ 80,2°, n_D^{20} 1,4430, λ_{max} 222 et 315 mμ, ε_{max} 14 300 et 41. DNPH : F 144. SC_{II} : F 159, non identique à la SC du second isomère stérique de l'éthyl-3 pentène-3 one-2 (SC : F 160-161), dont la DNPH (F 171) est également très différente.

Par ailleurs, le maximum d'absorption dans l'ultraviolet de cette fraction II (222 mμ) est incompatible avec la valeur que laisse prévoir la règle de Woodward pour une cétone éthylénique α-β-disubstituée.

Enfin, le spectre infrarouge de ce produit (donné sur la figure 2 avec celui de la fraction I) diffère totalement de celui de l'isomère B [*cf.* travail précédent ([1])]. Il révèle une forte bande à 967 cm⁻¹, caractéristique d'une double liaison du type R—CH=CH—R'.

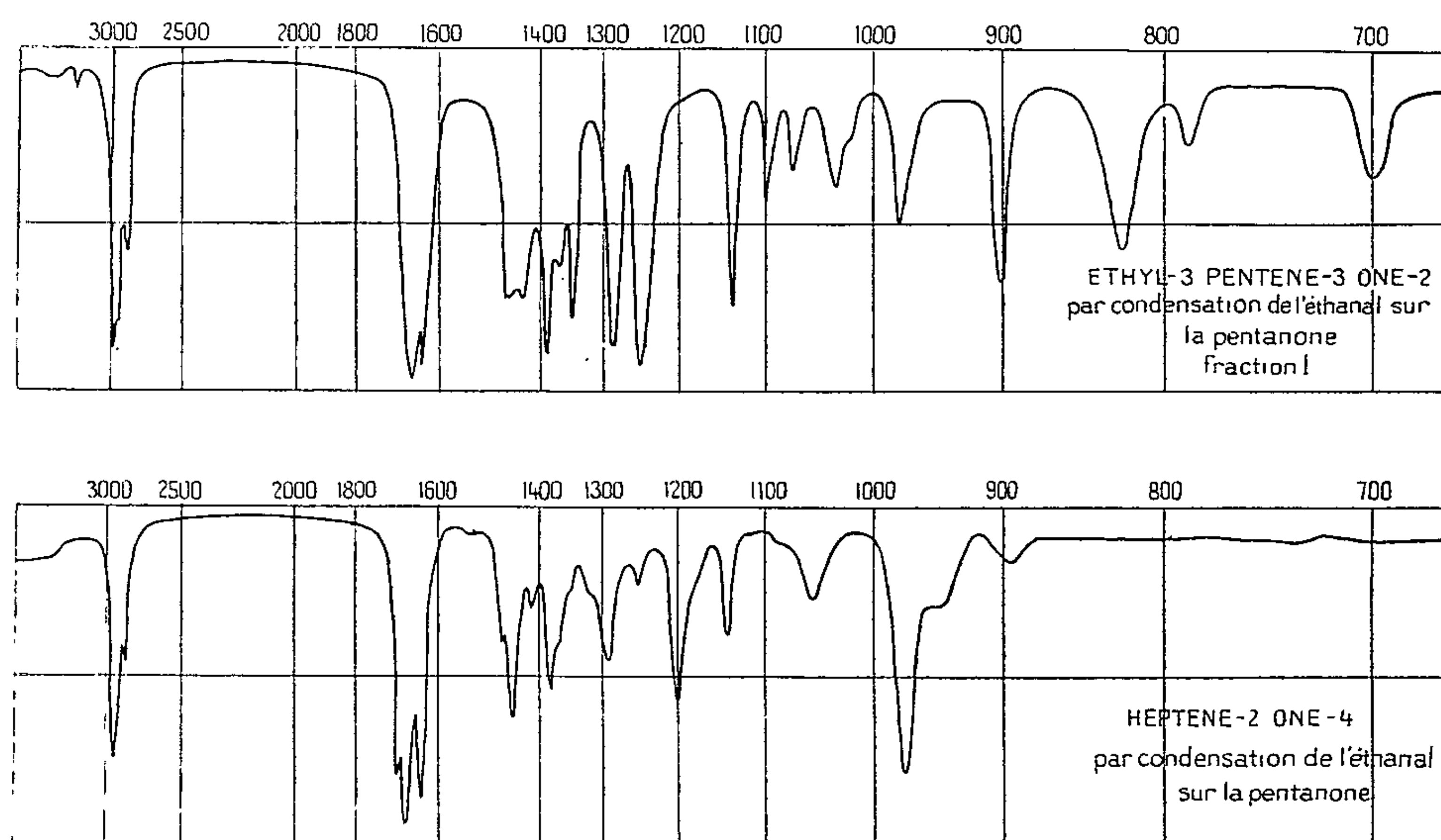


Fig. 2.

Dans ces conditions, nous avons pensé que la fraction II devait être constituée, non pas de l'isomère stérique attendu de l'éthyl-3 pentène-3 one-2, mais de l'heptène-2 one-4 correspondant à la condensation de l'éthanal sur le groupe méthyle α de la pentanone-2.

Nous avons vérifié cette hypothèse en hydrogénant ce produit sur du platine d'Adams dans l'acide acétique, obtenant ainsi une cétone saturée dont

(2) R. Locquin et R. Heilmann, *Comptes rendus*, 186, 1928, p. 705; R. Heilmann, *Thèse*, Lyon, 1928.

la DNPH(F = 72°) ne montre aucune dépression de point de fusion par mélange avec celle de la dipropylcétone.

Il s'agit donc d'une exception notable à la règle admise pour la condensation de l'éthanal sur les cétones aliphatiques linéaires ([3]). La courbe de distillation met en effet en évidence que la condensation de l'éthanal sur la pentanone-2 ne donne que 60 % de la cétone éthylénique normalement attendue.

Nous avons recherché si l'éthanal avait un comportement analogue vis-à-vis de la *butanone*-2. Une distillation analytique effectuée dans les mêmes conditions a montré que le produit brut provenant de cette condensation contient 15 % d'hexène-4 one-3, que nous avons caractérisée comme précédemment, par hydrogénation de la double liaison et identification de la DNPH avec celle de l'hexanone-3 (F 138°, pas de dépression).

L'hexène-4 one-3 a pour constantes : $É_{85}$ 76°,2, n_D^{20} 1,4408, λ_{max} : 222 et 312 mμ, ε_{max} : 13 500 et 46. DNPH : F 170. Son point d'ébullition est donc très voisin de celui de la méthyl-3 pentène-3 one-2, dont les constantes sont : $É_{85}$ = 75°,4, n_D^{20} 1,4508, λ_{max} : 230 et 307 mμ, ε_{max} : 13 200 et 44. DNPH : F 200.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Actions des échangeurs de cations sur quelques diols.* Note de M. **Edward Swistak**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'auteur montre dans ce travail que les échangeurs de cations peuvent fournir, par déshydratation avec les glycols, une méthode de cyclisation intéressante.

Nous avons montré dans une Note précédente ([1]) que les échangeurs de cations du type sulfonique pouvaient, en agissant sur des alcools, fournir, soit l'éther correspondant, soit le carbure non saturé. Dans ce travail nous avons étendu la méthode à la cyclisation de certains diols, de leurs étheroxydes et aussi de quelques mercaptoalcools.

Dans chaque cas nous avons voulu mettre en évidence la formation d'un cycle. Par exemple : le propanediol-1.2 perd facilement à 150-165° deux molécules d'eau, pour aboutir au diméthyldioxanne avec des rendements acceptables. Son étheroxyde $(CH_3—CHOH—CH_2)_2O$ fournit le même produit avec un rendement supérieur. Le butanediol-2.3 nous a conduit à une préparation facile du tétraméthyldioxanne.

Sur les dérivés du soufre, comme le mercaptoéthanol, on pouvait craindre le départ de SH_2; en fait, il semble qu'il y a un départ d'eau et la formation de dithianne. Le sulfure correspondant $(HOCH_2—CH_2)_2S$ au mercaptoéthanol nous a fourni le thioxanne attendu et, par réarrangement de la molécule, une légère quantité de dithianne, facilement reconnaissable à son point de fusion.

([3]) J. E. Dubois, *Thèse*, Grenoble, 1947; *Annales de Chimie*, 1951, p. 466.

([1]) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 709.

Voici comment nous avons réalisé ces expériences. Dans un appareil de Dean et Stark on introduit 8 % d'échangeur de cations et 100 g du diol que l'on veut traiter. On chauffe au bain d'huile, à la température voulue, de 3 à 7 h. On arrête lorsqu'on remarque qu'il ne se sépare plus d'eau dans la partie de l'appareil formant décanteur. Si les corps obtenus sont solides, comme dans le cas du dithianne, on les fait recristalliser dans l'alcool.

Pour les liquides, il est facile de les obtenir presque purs après séchage sur sulfate de sodium et distillation ordinaire.

Nous donnons dans le tableau suivant les résultats des expériences, la température à laquelle elles ont été conduites, et la durée de réaction; la dernière colonne donne les rendements et la nature des produits distillés.

Diols.	Température (°C).	Durée de réaction (h).	Produit obtenus.
Propanediol-1.2	150-165	5	59 % Diméthyldioxanne 23 % Eau 8 % non transformé 10 % non identifié
Oxyde de propylol-2 $(CH_3-CHOH-CH_2)_2O$.	160-175	7	63 % Diméthyldioxanne 15 % Eau 11 % non transformé 11 % non identifié
Butanediol-2.3	155-165	4	64 % Tétraméthyldioxanne 23 % Eau 13 % non identifié
Butanediol-1.4	160-175	3	80 % Tétrahydrofuranne 20 % Eau
Pentanediol-1.5	165-175	3	83 % Tétrahydropyranne 17 % Eau
Mercaptoéthanol $(HSCH_2.CH_2.OH)$	160-185	3	39 % Dithianne 23 % Eau 38 % non identifié
Sulfure d'éthylène glycol $(HOCH_2-CH_2)_2S$.	170-180	3	56 % 1.4-Thioxanne 7 % Dithianne 14 % Eau 23 % Résine

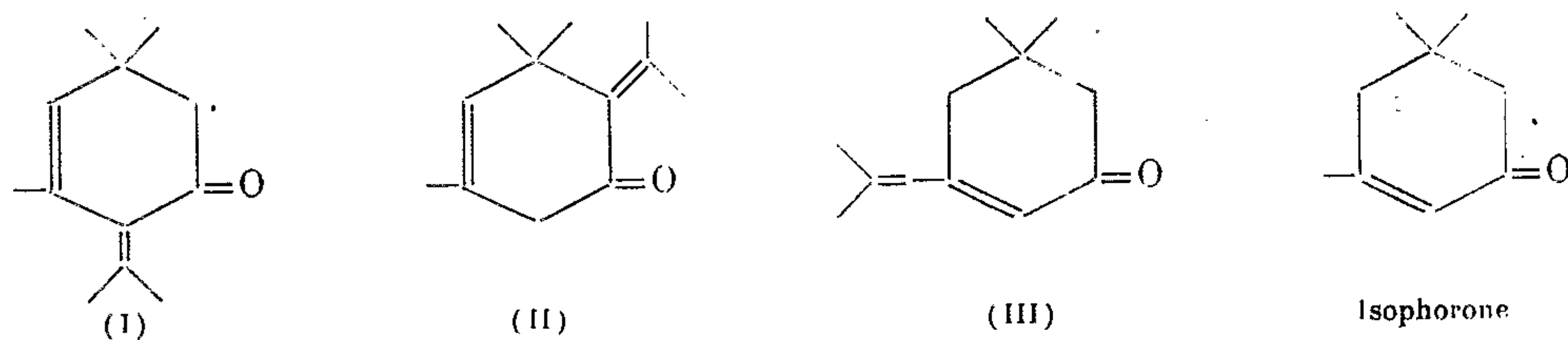
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'isoxylitone*.

Note de M. **Jean-Marie Conia**, transmise par M. Marcel Delépine.

L'isoxylitone, $C_{12}H_{18}O$, produit principal d'autocondensation alcaline de quatre molécules d'acétone, est montrée être le produit de cétolisation, déshydratation et cyclisation de deux molécules d'oxyde de mésityle; c'est la triméthyl-3.5.5 isopropylidène-4 cyclohexène-2 one-1 (V). Cette diénone alicyclique est aisément préparable par action de *t*-amylate de sodium sur l'oxyde de mésityle.

On sait qu'en milieu chlorhydrique, l'acétone se condense sur elle-même pour donner successivement l'oxyde de mésityle, la phorone puis la xylitone; en milieu alcalin la même réaction conduit à l'oxyde de mésityle, à l'isophorone puis à l'isoxylitone.

Si les phorones sont bien connues, il n'en est pas de même des xylitones. C'est en 1882 que Pinner (1) a isolé, des résidus de préparation de la phorone, une cétone $C_{12}H_{18}O$ qu'il a appelée xylitone. Plus tard, Kerp et Muller (2), par action de l'éthylate de sodium sur l'acétone ont obtenu, à côté d'oxyde de mésityle et d'isophorone, une même cétone $C_{12}H_{18}O$: $É_{11}$ 117-119°, de semicarbazone F 175°, qu'ils crurent identique à la xylitone de Pinner; l'étude de ce corps les amena à lui donner une structure cyclique I ou II (isopropylidène-isophorone) et à la supposer formée par condensation d'acétone et d'isophorone, cette dernière réagissant ici sous la forme β.γ-éthylénique.

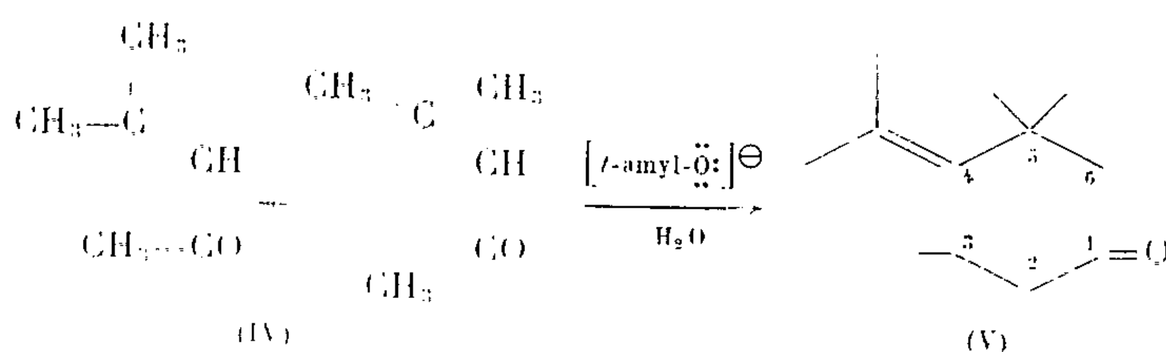


Par la suite Knoevenagel et ses collaborateurs (3) montrèrent que la cétone de Pinner était différente de celle de Kerp et Muller et que celle-ci, qu'ils appelèrent isoxylitone, n'était pas homogène. D'autre part, par action de l'éthylate de sodium sur le mélange phorone + acétylacétate d'éthyle, ils préparèrent une cétone $C_{12}H_{18}O$ de structure bien déterminée (III) qu'ils appelèrent xylitone synthétique. Depuis lors, l'étude de ces xylitones a tenté peu de chercheurs (4) par suite des difficultés d'obtention de corps purs.

L'étude de l'alcoylation des cétones éthyléniques par la méthode du *t*-amylate de sodium, en particulier l'oxyde de mésityle (5) et l'isophorone (6) nous a conduit indirectement à regarder de plus près le domaine de l'autocondensation alcaline de l'acétone. Nous avons constaté que *si l'isoxylitone est bien une isopropylidèneisophorone, elle n'en est pas moins formée à partir de deux molécules d'oxyde de mésityle* (IV) (6). L'action sur ce dernier, de *t*-amylate de Na, réactif nucléophile énergique, (l'éthylate donne de moins bons résultats) conduit à une *isoxylitone* identique à celle obtenue beaucoup plus difficilement

(1) *Ber.*, 15, 1882, p. 586.
(2) *Ann.*, 299, 1898, p. 203.
(3) *Ber.*, 39, 1906, p. 3441, 3451 et 3467.
(4) JACQUEMAIN, *Thèse*, Paris, 1943, p. 21.
(5) CONIA, *Ann. Chim.*, 8, 1953, p. 749; *Bull. Soc. Chim. Fr.* (à paraître).
(6) CONIA, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1954, p. 696.

à partir de l'acétone. Ce corps, qui est de loin le principal produit d'autocondensation alcaline de quatre molécules d'acétone, est montré avoir la *structure* (V)



ISOXYLITONE (Triméthyl-3.5.5 isopropylidène-4 cyclohexène-2 one-1) $C_{12}H_{18}O$(V). — *Préparation.* — Dans une solution de 100 g d'oxyde de mésityle (1 mol.) dans 500 cm³ de benzène, on verse 300 cm³ de *t*-amylate de Na en solution benzénique 1.9 N (0,5 mol). Il y a élévation progressive de température qui nécessite d'agiter pendant quelques secondes sous courant d'eau pour éviter l'ébullition. On laisse revenir à la température ordinaire en abandonnant pendant une heure. Après lavage à l'eau chlorhydrique, on isole par rectification, à côté de 10 g d'oxyde de mésityle récupéré et de 15 g de résidus, environ 55 g de xylitone brute $É_{20}$ 125-135° qui, par une nouvelle rectification donne 40 g. $É_8$ 115-117° semi-carbazone F 175-176° (analyse N calculé % : 17,86; trouvé % : 17,78). La cétone régénérée de cette dernière est une huile jaunâtre : $É_{10}$ 117-118°; n_D^{20} 1,5292; d^{20} 0,942.

Spectre ultraviolet : λ_{max}^{EtOH} = 235 mμ (11 000) et 297 mμ (22 000) (c = 0,005). Or, la λ_m calculée pour V selon Fieser est 316 mμ; l'effet hypsochrome de 19 mμ est dû vraisemblablement à la planéité impossible du système conjugué.

Spectre infrarouge : bandes : forte à 1665 cm⁻¹(CO), assez forte à 1620 cm⁻¹(C = C), donc toutes deux légèrement déplacées par la présence d'une double liaison conjuguée supplémentaire (les bandes correspondantes de l'isophorone sont à 1672 et 1639 cm⁻¹); signalons une bande forte à 1173 cm⁻¹ due probablement au gem-diméthyl du radical isopropylidène.

L'oxydation permanganique à froid, en milieu neutre, conduit, comme prévu aux acides acétique et α,α-diméthylsuccinique F 141°.

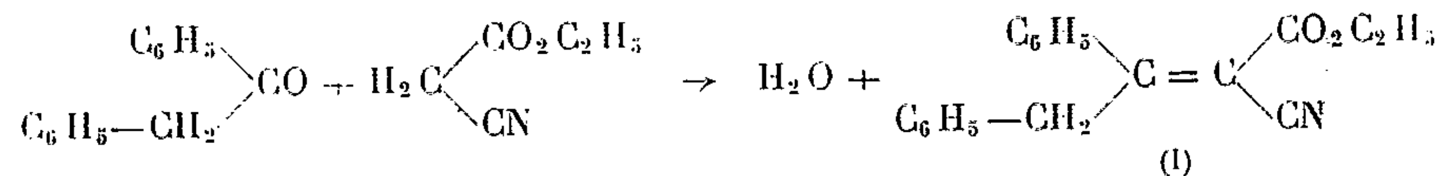
TÉTRAHYDROISOXYLITONE (Triméthyl-3.5.5 isopropyl-4 cyclohexanone) $C_{12}H_{22}O$. — La réduction de l'isoxylitone en solution éthérée anhydre, par l'hydrogène en présence de platine Vavon, conduit aisément à la cétone saturée correspondante, huile incolore d'odeur menthée agréable : $É_8$ 99-100°; n_D^{20} 1,4583; d^{20} 0,885 donnant une semi-carbazone F 168° (analyse N calculé %, 17,56; trouvé %, 17,65). La comparaison des *vitesses d'oximation* des trois cyclohexanones : dihydroisophorone (deux méthylènes actifs), menthone (un isopropyl en α du CO) et tétrahydroisoxylitone montre sans ambiguïté l'absence, chez cette dernière, d'un radical isopropyl en α du CO. En effet, en

solution hydroalcoolique N/20 de cétone et de chlorhydrate d'hydroxylamine, à 20°, la demi-réaction est atteinte après respectivement : 9, 120 et 21 mn. Ceci confirme la position en 4 du radical isopropylidène de l'isoxylitone ici décrite.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la condensation de la désoxybenzoïne et du cyanacétate d'éthyle.* Note de MM. **Henri Le Moal** et **André Foucaud**, transmise par M. Marcel Delépine.

La condensation du cyanacétate d'éthyle sur la désoxybenzoïne conduit à l'ester éthylique phénylbenzylméthylènecyanacétique. Ce composé a permis la préparation de nouveaux dérivés azotés de l'acide α-phényl α-benzylsuccinique ([1]).

1. La condensation du cyanacétate d'éthyle sur la désoxybenzoïne, réalisée par la méthode de Cope modifiée ([2]), et déjà signalée par l'un de nous ([3]), conduit au mélange des deux isomères géométriques de l'ester éthylique phénylbenzylméthylènecyanacétique (I), suivant la réaction :



Par cristallisation du mélange (I) dans l'éthanol à 95°, on obtient un premier isomère (I_1), $C_{19}H_{17}O_2N$, F = 66°. Le second isomère (I_2) n'a pas été isolé d'une façon certaine. Une étude plus complète de la séparation et de la structure de ces deux isomères est en cours. Riedel ([4]) a signalé un composé répondant à la formule de l'ester (I), mais le point de fusion indiqué : 163°, ne convient pour aucun des isomères.

Le mélange (I), chauffé vers 250°, se cyclise en phényl-3, cyano-2, naphtol-1 (II), $C_{17}H_{11}ON$, suivant une réaction identique à celle indiquée pour le bisbenzylcyanacétate d'éthyle (2,3). Le naphtol (II), recristallisé dans le xylène, fond à 181°.

2. L'acide cyanhydrique, en milieu hydroalcoolique, s'additionne quantitativement sur l'ester (I_1) pour donner l'αβ-dinitrile β-éthylester α-phényl α-benzylsuccinique (III), $C_{20}H_{18}O_2N_2$, F = 86° (après recristallisation dans l'éthanol à 95°).

([1]) F. Salmon-Legagneur et H. Le Moal, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 126.

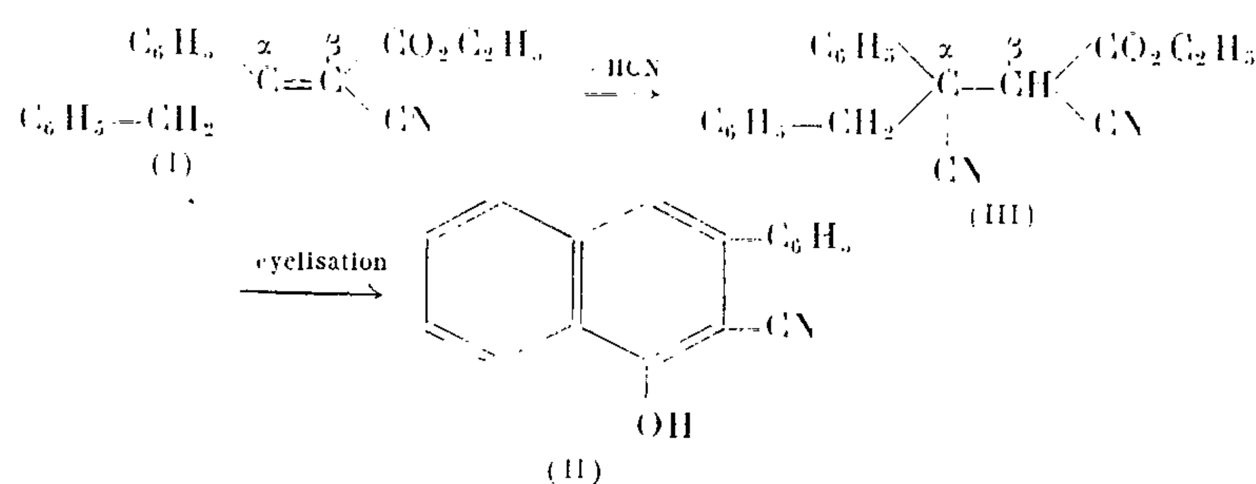
([2]) C. Dufraisse, A. Étienne et R. Bucourt, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 206; *Bull. Soc. Chim.*, 1949, (5), 16, 779 et 1955, fasc. 2, p. 265-268.

([3]) H. Le Moal, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 736; *Ann. de Chim.*, (12), 1953, p. 859-860.

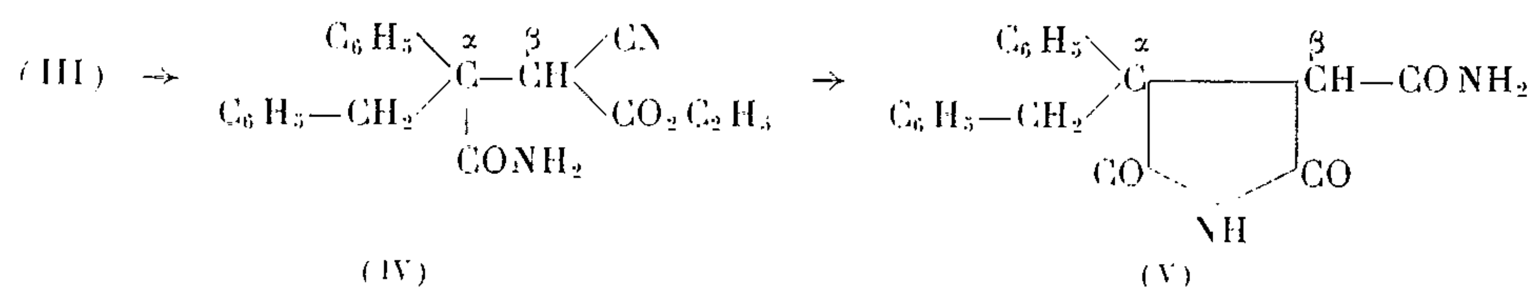
([4]) *J. pr.*, (2), 54, 1896, p. 549.

Parmi les dérivés que le dinitrile-ester (III) permet de prévoir, nous indiquerons ceux dont la préparation est immédiate :

Par action à froid de l'acide sulfurique concentré ($d = 1,83$), le composé (III) est transformé en α-amide β-nitrile β-éthylester α-phényl α-benzylsuccinique (IV), $C_{20}H_{20}O_3N_2$, F 175-176°.



Par action à froid d'une solution hydro-alcoolique (50 %) de soude N, l'amide-nitrile (IV) se transforme quantitativement en imide β-amide α-phényl α-benzylsuccinique (V), $C_{18}H_{16}O_3N_2$, F 200°.



3. La saponification totale du dinitrile-ester (III) conduit à l'acide α-phényl α-benzylsuccinique. Elle a été réalisée par étapes, dans les conditions suivantes :

a. Le dinitrile-ester (III), traité à l'ébullition (1 h 1/2), par une solution hydro-alcoolique (50 %) de carbonate de sodium N, donne quantitativement l'αβ-dinitrile α-phényl α-benzylsuccinique (VI), $C_{17}H_{14}N_2$, F 103°.

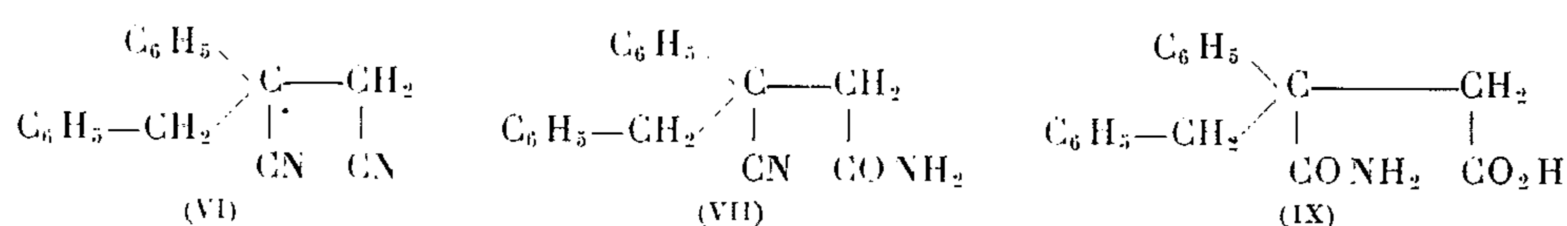
b. Le dinitrile (VI), traité à l'ébullition (1/2 h), par une solution hydro-alcoolique (50 %) de soude N/4, donne :

L'imide α-phényl α-benzylsuccinique (VIII), antérieurement signalée ([1]), avec un rendement de 25 %.

L'α-nitrile β-amide α-phényl α-benzylsuccinique (VII), $C_{17}H_{16}ON_2$, F 247° avec un rendement de 71 %.

c. Le dinitrile (VI), traité à l'ébullition (1 h 30 mn), par une solution hydroalcoolique (50 %) de soude N, donne

L'imide précédente avec un rendement de 40 %.



L'α-amide β-acide α-phényl β-benzylsuccinique (IX), $C_{17}H_{17}O_3N$, F 205° avec un rendement de 55 %.

Les formules, proposées pour (VII) et (IX) ne sont pas définitives et seront discutées dans une publication ultérieure.

En conclusion, l'emploi de solutions basiques à pH constant, permet une saponification ménagée et orientée du dinitrile-ester (III), du dinitrile (IV), conduisant à des composés intermédiaires azotés de l'acide α-phényl α-benzylsuccinique. La formation et le comportement chimique de ces dérivés sont analogues à ceux correspondants de l'acide αα-dibenzylsuccinique.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation et constitution des soi-disants « hypobromites d'aryle », les bromo-cyclohexadiène-1.4 ones-3.* Note de MM. **Léon Denivelle** et **Roland Fort**, transmise par M. Marcel Delépine.

La littérature signale des soi-disants « hypobromites d'aryle » obtenus par perbromuration de divers halogénophénols (2), (3) et dont la structure jusqu'à ces derniers temps n'avait pu être précisée. Nous montrons que ces composés sont des bromocyclohexadiène-1-4.ones-3, identiques à celles que nous préparons par action du brome sur certains phénates en milieu anhydre; leur structure est établie par spectrophotométrie.

Poursuivant nos recherches sur la perhalogénation des phénols (1), nous avons constaté que l'action du brome sur des supensions tétrachlorocarboniques de phénates penta-, tétra-2.3.4.6, et tri--2.4.6 substitués, anhydres, conduit aux bromocyclohexadiène-1.4 ones-3, alors que, dans des conditions identiques, l'action du chlore donne naissance presque exclusivement aux « pseudohypochlorites d'aryle », composés cyclohexadiènoniques-1.5 (1). Cette différence apparente de comportement des deux halogènes vis-à-vis des mêmes phénates, ne peut surprendre si l'on tient compte de la facilité avec laquelle les « pseudohypochlorites » dérivés de phénols bromés (4) se transforment en leurs isomères cyclohexadiènoniques-1.4. Il est donc possible que les bromocyclohexadiène-1.4 ones-3 résultent de l'isomérisation de composés 1.5 instables, formés intermédiairement. Les bromocyclohexadiène-1.4 ones-3 peuvent aussi être obtenues par action du brome sur les solutions tétrachlorocarboniques de phénols, en présence de fixateurs d'hydracides; par contre elles ne se forment qu'à l'état de traces lors de l'action de l'acide hypobromeux sur les phénols,

(1) L. Denivelle et R. Fort, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1514; 237, 1953, p. 340 et 238, 1954, p. 124.

(2) R. Benedikt, *Ann. Chem.*, 199, 1879, p. 127 et *Monatshefte*, 1, 1880, p. 360 à 365. H. Goldhahn, *Osterr. Chem. Ztg*, 44, 1941, p. 244.

(3) C. H. Elston, A. T. Peters et F. M. Rowe, *J. Chem. Soc.*, 1948, p. 367.

(4) L. Denivelle et R. Fort, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1132.

TABLEAU. — *Caractéristiques des Bromo-cyclohexadiène-1.4-ones-3 isolées.*

Formule brute.	P. F. (°C).	Absorption U. V. λ_{max} (mμ).	Absorption U. V. ε.	Pouvoir oxydant en Br actif. Cal. (%).	Pouvoir oxydant en Br actif. Tr. (%).	Dosages halogènes totaux. Pesée.	Dosages halogènes totaux. XAg calculé.	Dosages halogènes totaux. XAg trouvé.	Action NO_3Ag alcoolique ou « halogènes mobiles ». Pesée.	Action NO_3Ag alcoolique ou « halogènes mobiles ». XAg trouvé.	Action NO_3Ag alcoolique ou « halogènes mobiles ». Ag trouvé (¹).	Action NO_3Ag alcoolique ou « halogènes mobiles ». Résultats.
- C_6Cl_5BrO...	85	268	14 100	46,3	46,4	0,1344	0,352	0,351	0,457	0,330	0,208	1 Br + $\frac{1}{2}$ Cl arr.
A. $C_6Cl_3Br_3O$...	87	278-79	13 300	36,8	36,9	0,1225	0,280	0,279	0,432	0,282	0,180	Incomplet
B. $C_7H_3Cl_4BrO$.	98	268-69	13 400	49,2	49,7	0,114	0,2667	0,2664	0,237	0,148	0,0875	1 seul Br arrac.
C. $C_8H_6Cl_3BrO$.	92	–	–	52,4	52,5	0,140	0,284	0,285	–	–	–	–
D. C_6HCl_4BrO..	111	264-68	11 500	51,5	51,8	0,1135	0,278	0,277	0,303	0,319	0,208	Cl + Br arrac
E. C_6Br_6O......	138	288-90	15 000	28,1	28,6	0,113	0,225	0,226	0,353	0,226	–	2 Br arrach.
F. C_6Br_5ClO....	121	286	13 700	30,6	30,7	0,1225	0,254	0,2548	0,320	0,189	0,110	Incomplet
G. C_6Br_5ClO....	123	285-88	13 500	30,6	30,8	0,1402	0,290	0,291	0,481	0,295	0,176	»
H. $C_6Br_4Cl_2O$...	108	280-4	14 200	33,4	33,6	0,1431	0,310	0,3105	0,435	0,290	0,178	»
I. $C_8H_6Br_4O$...	113	277-79	15 000	36,5	36,4	0,135	0,2322	0,232	0,3156	0,2676	–	2 Br arrach.
J. $C_7H_4Br_4O$...	155	278-79	13 800	37,8	37,9	0,1275	0,2268	0,2275	0,360	0,3176	–	»
K. $C_6H_2Br_4O$...	185	277-78	13 300	39,0	39,3	0,1445	0,265	0,266	0,295	0,2685	–	»
L. $C_6H_2Br_3ClO$.	166	270-72	13 000	43,8	43,9	0,114	0,221	0,219	0,322	0,288	0,164	Incomplet

alors que, dans les mêmes conditions, l'acide hypochloreux réagit quantitativement et conduit aux chloro-cyclohexadiène-1.5 ones-3.

Les bromo-cyclohexadiène-1.4 ones-3, que nous avons préparées (Tableau), sont des solides cristallins, peu colorés, qui présentent des réactions communes avec les chloro-cyclohexadiène-1.5 et 1.4 ones-3 : action des iodures alcalins en milieu acide, du nitrate d'argent en milieu alcoolique, condensation avec le benzène sulfinate de sodium, etc. ([1]).

Nous avons établi la structure de ces composés par l'examen de leurs spectres infrarouge ([5]), qui révèle une bande forte vers 5,90 mμ caractéristique d'une vibration cétonique, et de leurs spectres ultraviolets, dont les maxima d'absorption situés vers 265 mμ pour les dérivés riches en chlore, se déplacent jusque vers 290 mμ à mesure que les Cl se trouvent remplacés par des Br. Cette absorption élevée ($\varepsilon \sim 15\,000$) ainsi que l'absence d'absorption dans la région 370-390 mμ, justifient une structure para-quinonoïde pour ces composés ([7]).

La connaissance de ces composés, nous permet de résoudre le problème de l'existence des « hypobromites d'aryle », si longtemps controversé ([2]) ([6]). En reprenant la perbromuration des halogénophénols, tant en suspension aqueuse ([2]) qu'en solution acétique ([3]), suivant la technique des auteurs, nous avons toujours obtenu un dérivé perbromé identique ([5]) à la bromo-cyclohéxadiène-1.4 one-3 préparée selon notre méthode. C'est ainsi que le dérivé du tribromo-2.4.6 phénol, un des plus étudiés, répond en définitive à la structure (K) ce qui confirme les conclusions d'un récent mémoire sur ce sujet ([6]). Il en est de même des dérivés (C), (E), et (J) qui ont également fait l'objet d'études ([2]) ([3]), mais dont les structures n'avaient encore jamais été établies par une méthode indiscutable.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de composés tétrahydropyranniques à partir des alcools β-éthyléniques.* Note de MM. **Jean Colonge** et **Paul Boisdé**, présentée par M. Marcel Delépine.

Par action du « trioxyméthylène » et de l'acide chlorhydrique, les alcools β-éthyléniques donnent, non pas des éthers chlorométhyliques, mais des γ-chlorotétrahydropyrannes.

En étudiant systématiquement la chlorométhylation des alcools éthyléniques de divers types, nous avons constaté que l'on obtient les éthers chlorométhyliques prévus sauf avec les alcools β-éthyléniques qui conduisent à des chloro-4 tétrahydropyrannes. Cette anomalie est à rapprocher de l'addition des éthers

([5]) Identification par spectres infrarouges de J. Favre, Département de recherches physiques, de l'Institut Français du Pétrole.

([6]) A. A. Yaniskov et E. A. Shilov, *C. R. Acad. Sc. U.R.S.S.*, 78, 1951, p. 925.

([7]) R. Fort, *Chimie Analytique*, 34, 1952, p. 143,

chlorométhyliques simples sur les composés éthyléniques, en présence de certains halogénures métalliques ([1]), avec formation d'éthers-oxydes γ-chlorés :



$$R.CH = CH.R + ClCH_2.O.CH_3 \rightarrow R.CHCl.CH(R).CH_2.O.CH_3$$

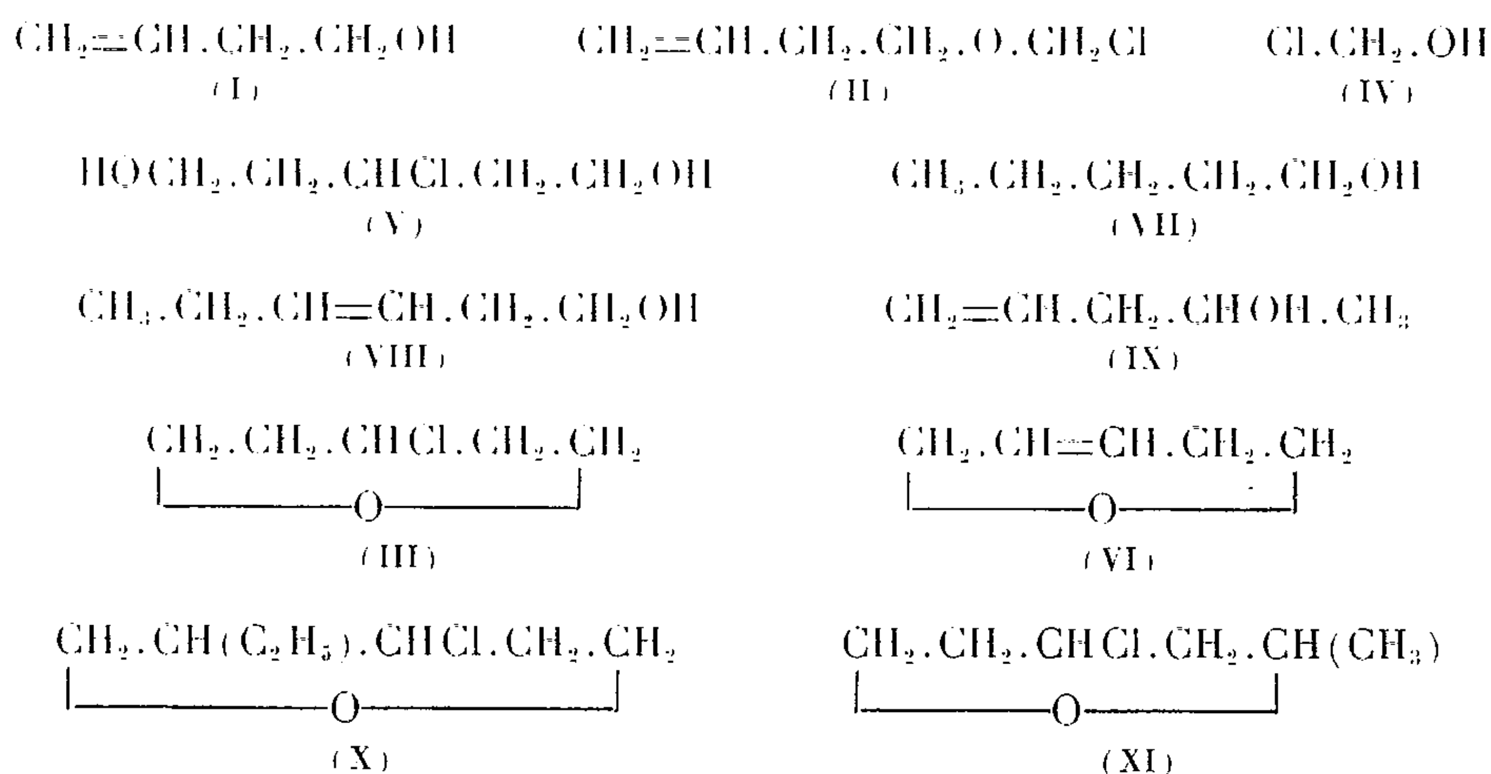
En essayant de chlorométhyler les alcools β-éthyléniques, nous avons donc réalisé cette addition d'une façon intramoléculaire et sans catalyseur. C'est ainsi que le *butène-3 ol-1* (I) ne donne pas l'éther chlorométhylique (II) attendu, mais le *chloro-4 tétrahydropyranne* (III) dont la formation peut s'interpréter de deux façons :

a. l'éther chlorométhylique (II) se formerait et se cycliserait aussitôt en (III);

b l'alcool chlorométhylique hypothétique (IV) réagirait sur la liaison éthylénique du buténol en donnant un δ-glycol chloré (V) se cyclisant par déshydratation en (III).

Ce second mécanisme est peu probable car les alcools α-éthyléniques devraient conduire dans les mêmes conditions à des chloro-3 tétrahydrofurannes, ce que nous n'avons pas constaté.

Il existe donc un certain parallélisme dans l'action du « trioxyméthylène et de l'acide chlorhydrique sur les alcools β-éthyléniques aliphatiques d'une part et sur les β-aryléthanols d'autre part, ces derniers conduisant à des isochromannes ([2]).



Traités à l'ébullition par la potasse en solution glycolique, les chloro-4 tétrahydropyrannes sont transformés en dihydropyrannes correspondants, lesquels, par hydrogénation catalytique, conduisent à des tétrahydropyrannes connus pour la plupart. En outre, l'hydrogénation sur noir de platine du *dihydro*-5.6

([1]) STRAUSS, *Ann. Chem.*, 525, 1936, p. 151; SCOTT, U. S. P. n° 2024749; MARTIN, U. S. P. n° 2143021.

([2]) J. COLONGE et P. BOISDÉ, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1047.

α-*pyranne* (VI) nous a donné, à côté du tétrahydropyranne, le *pentanol*-1 (VII) caractérisé par son phényluréthanne, ce qui démontre que les cinq atomes de carbone de l'hétérocycle forment bien une chaîne continue.

En plus du buténol, nous avons soumis à la chlorométhylation deux autres alcools β-éthyléniques : l'*hexène*-3 *ol*-1 (VIII) et le *pentène*-4 *ol*-2 (IX) qui conduisent respectivement à l'*éthyl*-3 *chloro*-4 *tétrahydropyranne* (X) et au *méthyl*-2 *chloro*-4 *tétrahydropyranne* (XI).

Chloro-4 *tétrahydropyranne* C_5H_9OCl (III). — Rdt 60 % ; liquide, $É_{760}$ 150° ; d_4^{22} 1,120 ; n_D^{22} 1,4610 ; composé déjà signalé, mais sans indication de constantes ([3]).

Dihydro-5,6 α-*pyranne* C_5H_8O (VI). — Rdt 73 % ; liquide, $É_{750}$ 94° ; d_4^{21} 0,940 ; n_D^{21} 1,4472 ; déjà décrit par Paul et Tchelitcheff ([4]) et divers auteurs. Par hydrogénation sur noir de platine, donne un mélange d'où l'on isole le tétrahydropyranne et le pentanol-1 (É 137°) dont le phényluréthanne F 46-47°, en accord avec Blaise et Picard ([5]).

Méthyl-2 *chloro*-4 *tétrahydropyranne* $C_6H_{11}OCl$ (XI). — Rdt 55 % ; liquide, $É_{760}$ 159° ; d_4^{18} 1,052 ; n_D^{18} 1,4550.

Méthyl-2 *dihydro*-5,6 α-*pyranne* $C_6H_{10}O$. — Rdt 62 % ; liquide, $É_{760}$ 105-108° ; d_4^{20} 0,901 ; n_D^{20} 1,4390 ; composé déjà préparé par Riobé ([6]). Transformé en méthyl-2 tétrahydrofuranne par hydrogénation sur noir de platine.

Éthyl-3 *chloro*-3 *tétrahydropyranne* $C_7H_{13}OCl$ (X). — Rdt 80 % ; liquide, $É_{13}$ 76° ; d_4^{20} 1,059 ; n_D^{20} 1,4622 ;

Éthyl-3 *dihydro*-5,6 α-*pyranne* $C_7H_{12}O$. — Rdt 82 % ; liquide, $É_{760}$ 138°5 ; d_4^{22} 0,900 ; n_D^{22} 1,4490 ; hydrogéné catalytiquement, conduit à l'éthyl-3 tétrahydropyranne signalé par Normant ([7]).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation en deux temps de glycols α-acétyléniques tétraarylés : Étude « des phénomènes de permutation » et passage aux butatriènes correspondants.* Note (*) de MM. **Wladyslaw Chodkiewicz**, **Paul Cadiot** et **Antoine Willemart**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Dans une étude sur la synthèse de glycols α-acétyléniques dissymétriques, les auteurs mettent en évidence une « réaction de permutation ». Ils ont préparé un certain nombre de glycols α-acétyléniques tétraarylés dissymétriques et ont effectué leur transformation en butatriènes correspondants.

([3]) Borsche et Frank, *Ber.*, 59, 1926, p. 237 ; Heuberger et Owen, *Chem. Soc.*, 1952, p. 910.

([4]) *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 1722.

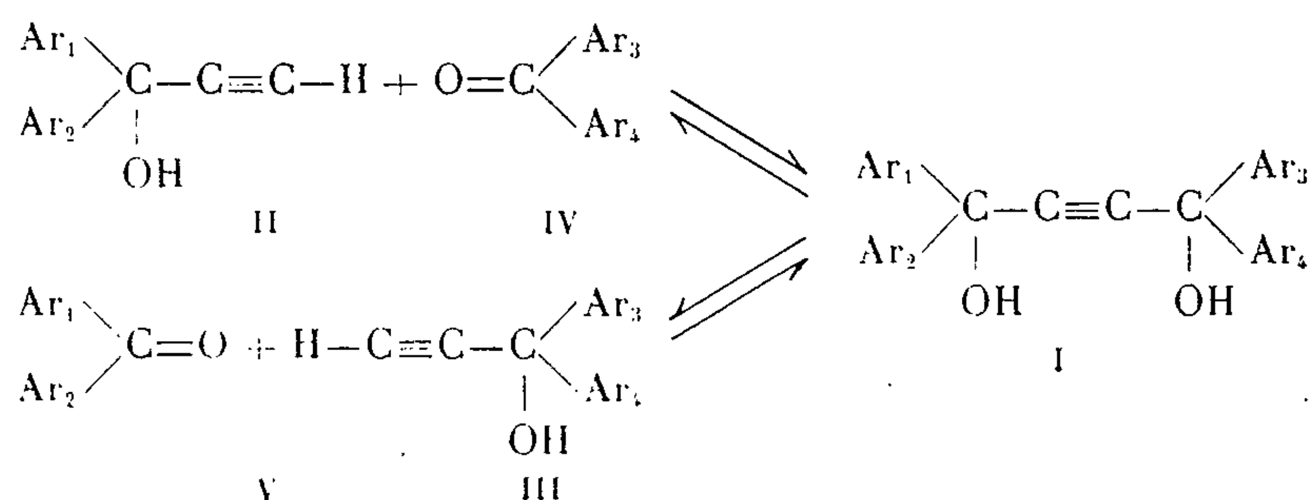
([5]) *Ann. Chim.*, 25, 1912, p. 260.

([6]) *Ann. Chim.*, 4, 1949, p. 593.

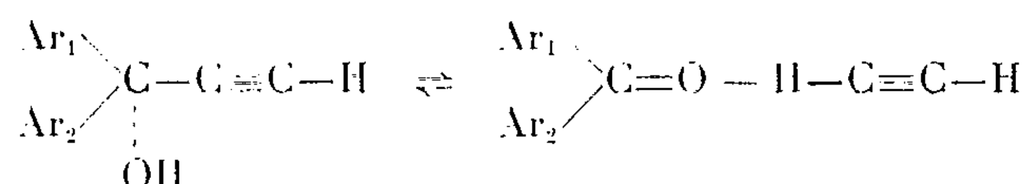
([7]) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1942.

(*) Séance du 21 mars 1955.

Aucun tétraaryl-1.1.4.4 butyne-2 diol-1.4 dissymétrique I n'a été décrit jusqu'à ce jour; nous en avons effectué la synthèse par condensation de l'un des deux alcools acétyléniques II ou III, sur l'une des deux cétones diaromatiques IV ou V en présence de réactifs alcalins :



Ces réactions sont réversibles, ce qui implique la dissociation du glycol I, comme l'ont déjà signalé A. J. Zakharova ([1]) et V. I. Nikitin et S. D. Savranskaya ([2]). De plus, dans les mêmes conditions, les alcools II et III présentent le même genre de réversibilité, donc de dissociation :



Il est clair que la recombinaison dans un ordre différent des divers fragments, apparus au cours de la réaction, conduira également à l'obtention des deux glycols symétriques possibles.

L'étude de l'ensemble de ces phénomènes, que nous proposons de dénommer « réactions de permutation » ,nous a conduits à admettre qu'elles ont lieu par l'intermédiaire des dérivés métalliques formés (alcoolates et glycolates). Elles dépendent de la concentration et de la solubilité de ceux-ci dans le milieu réactionnel : les glycolates étant beaucoup moins solubles que les alcoolates donnent donc lieu à des réactions plus lentes. Bien entendu, les « réactions de permutation » sont favorisées par une élévation de température et leur taux varie avec la nature des radicaux attachés au carbone tertiaire.

La synthèse de glycols I a été effectuée par l'une des deux méthodes suivantes : *a*. Condensation au moyen de la potasse anhydre ([3]) dans le tétrahydrofuranne ([4]), la température pouvant varier de 20 à 50°, et le temps de

([1]) *J. Gen. Chem. U. R. S. S.*, **11**, 1941, p. 939.

([2]) *J. Gen. Chem. U. R. S. S.*, **23**, 1953, p. 1146.

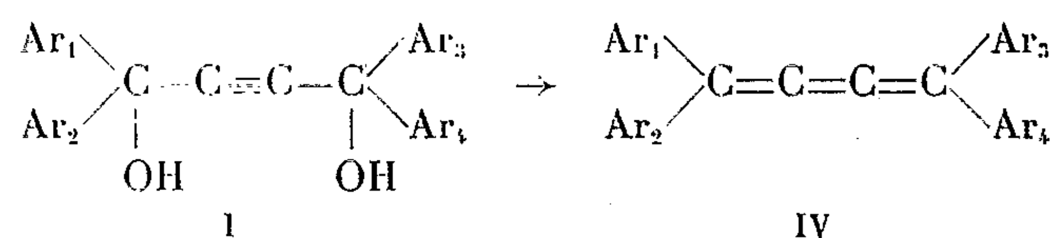
([3]) A. FAVORSKY et M. SKOSAREWSKY, *Bull. Soc. Chim.*, 1901, p. 84.

([4]) P. CADIOT et A. WILLEMART, *Bull. Soc. Chim.*, **18**, 1951, p. 100.

réaction de 15 mn à 4 h ; *b*. Condensation au moyen de l'amidure de potassium dans le mélange tétrahydrofuranne-ammoniac liquide (5), la température étant inférieure à — 30° et le temps de réaction de l'ordre de quelques heures.

Nous avons cherché à limiter les « réactions de permutation » en opérant en solution concentrée, en utilisant les alcools II et III les moins facilement dissociables, en limitant au minimum le temps de réaction par l'emploi d'un agent de condensation puissant et en opérant à basse température (ce qui rend spécialement intéressante la méthode *b*).

Les glycols I ainsi obtenus, avec des rendements souvent quantitatifs, sont difficiles à cristalliser (6) et, parfois, ne cristallisent que solvatés. Pour étudier leur formation, nous avons été conduits à les transformer en butatriènes VI, selon une méthode de R. Kuhn et J. Jahn (7) utilisant l'action du tribromure de phosphore en présence de pyridine :



Ces butatriènes sont des substances colorées que l'on peut aisément séparer par chromatographie, ce qui nous a permis d'apprécier la pureté des glycols I et d'étudier ainsi les « réactions de permutation ».

Quelques butatriènes nouveaux ont été ainsi obtenus et sont groupés dans le tableau ci-dessous :

Ar_1.	Ar_2.	Ar_3.	Ar_4.	Rdt (%).	F (°C).	$\lambda_{max.}$ (mμ).
C_6H_5—	pBr.C_6H_4—	C_6H_5—	pBr.C_6H_4—	49	268	428
β$C_{10}H_7$—	$p$$CH_3O$.$C_6H_4$—	β$C_{10}H_7$—	$p$$CH_3O$.$C_6H_4$—	30	262	459
C_6H_5—	β$C_{10}H_7$—	C_6H_5—	β$C_{10}H_7$—	31	248	445
C_6H_5—	C_6H_5—	C_6H_5—	pBr.C_6H_4—	56	223	424
C_6H_4—C_6H_4 (\/)		C_6H_5—	pBr.C_6H_5—	46	242	456
C_6H_5—	C_6H_5—	C_6H_4—C_6H_4 (\/)		51	242	454
C_6H_5—	C_6H_5—	C_6H_5—	β$C_{10}H_7$—	35	196	433
$p$$CH_3O$.$C_6H_4$—	β$C_{10}H_7$—	C_6H_5—	pBr.C_6H_4—	32	224	445

(5) W. Oroshnick et A. D. Mebane, *J. Amer. Soc.*, 71, 1949, p. 2062.

(6) Cette difficulté peut provenir du fait de l'existence de diastéréoisomères, que nous n'avons pas cherché à isoler.

(7) *Ber. der. Chem. Ges.*, 86, 1953, p. 759.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Étude de phénomènes d'orientation cristalline par diffraction électronique et attaque ionique simultanées.* Note (*) de MM. **Jean-Jacques Trillat**, **Nobuzo Terao**, Mme **Léa Tertian** et M. **Henri Gervais**, présentée par M. Gaston Dupouy.

La méthode de décapage par balayage ionique permet d'étudier, par diffraction électronique, la structure de dépôts métalliques en fonction de leur distance au support. Dans le cas de l'or déposé sur NaCl, on met ainsi en évidence l'apparition d'une orientation intense au voisinage du support.

Ch. Fert [1] a récemment décrit une méthode de décapage ionique permettant, par diffraction électronique, de contrôler les structures superficielles successives d'échantillons disposés sous incidence rasante par rapport au faisceau d'électrons. Cette méthode est susceptible, moyennant quelques modifications, d'apporter ce nombreux renseignements concernant les phénomènes d'épitaxie.

Nous avons tout d'abord cherché à balayer par le faisceau d'ions une zone assez étendue de l'objet, de façon à ce que la région décapée progressivement soit parallèle au faisceau d'électrons. On évite ainsi la formation d'un cratère où les électrons ne peuvent plus pénétrer et l'on diminue les effets thermiques du bombardement ionique, susceptible de jouer un rôle perturbateur important; de plus, la contamination de la surface explorée par le faisceau ionique est très atténuée. Pour réaliser ce balayage, nous avons utilisé un canon à ions monté sur tube flexible, et pouvant osciller avec l'amplitude désirée grâce à une came en cœur attaquant un galet solidaire d'un levier relié au canon. Un moteur électrique à vitesse constante commande le mécanisme d'oscillation; ce dispositif s'est montré très pratique et d'un fonctionnement aisé.

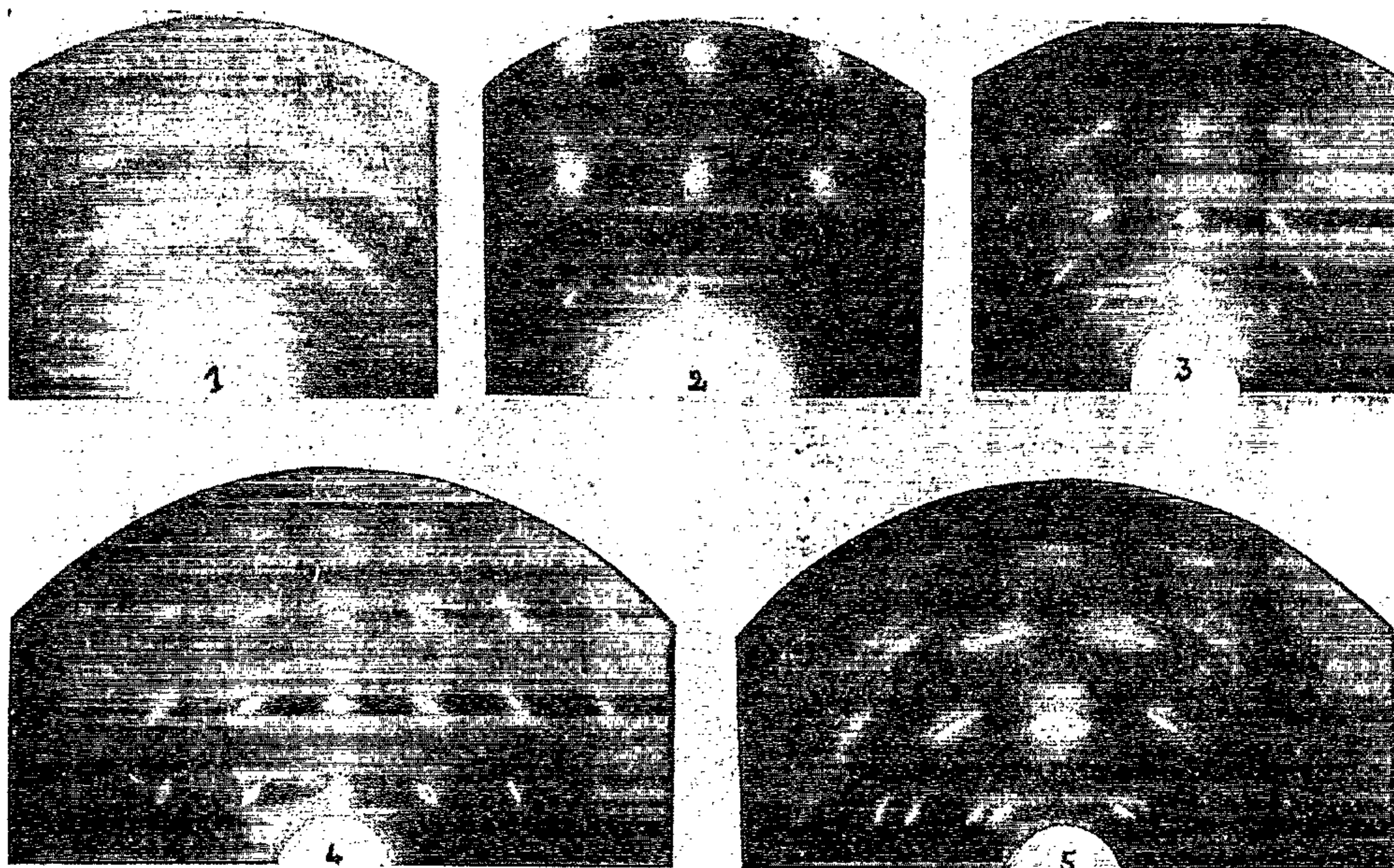
Nous avons notamment appliqué cette méthode à l'examen de couches d'or obtenues par évaporation thermique sous vide sur une face de clivage (002) d'un cristal NaCl. Le canon fonctionne sous une tension de 20 kV avec un débit de 0,2 mA et est alimenté par l'air. Le dépôt peut être effectué sur un cristal chauffé ou sur un cristal froid.

a. Dépôt d'or sur NaCl *chauffé à* 400° C. — On réalise un dépôt d'or épais ($\sim$ 2 000 Å) et on l'examine immédiatement par diffraction électronique sous incidence rasante. Dans ces conditions, le diagramme obtenu consiste en anneaux de Debye-Scherrer, indiquant que les microcristaux d'or superficiels possèdent une orientation désordonnée (*fig.* 1). Puis l'on procède au balayage de la préparation par le faisceau d'ions; très rapidement, l'attaque ionique fait apparaître des taches de diffraction isolées

(*) Séance du 28 mars 1955.

(1) *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 333.

correspondant à une structure unicristalline de l'or (plan 002) (*fig.* 2). L'attaque continuant, le réseau unicristallin de NaCl commence à se manifester (*fig.* 3) à côté de celui de l'or; enfin, lorsque tout le métal a disparu, le diagramme de la face (002) de NaCl subsiste seul (*fig.* 4). Ces résultatts sont confirmés par des examens par transmission.



Il est donc ainsi possible de suivre progressivement les structures des diverses couches d'or, déposées sur le cristal NaCl, et de montrer l'influence orientante du réseau du support. Le cliché 3 qui montre la superposition des deux diagrammes unicristallins Au-NaCl est particulièrement intéressant, et permet de déterminer les relations d'orientation entre le métal et son support; les deux réseaux sont parallèles.

b. Dépôt d'or sur NaCl *froid.* — Si le dépôt d'or est effectué sur un cristal NaCl maintenu à 20° C, le phénomène observé est différent. Les couches superficielles possèdent toujours une structure confuse (anneaux de Debye-Scherrer); après quelques instants d'attaque ionique, les diagrammes montrent une structure plus ou moins fibreuse (*fig.* 5), dans laquelle les cristaux d'or sont orientés avec un axe [110] perpendiculaire au support. Mais l'on n'observe jamais une structure unicristalline semblable à celle présentée par la figure 2; on sait en effet qu'une température suffisamment élevée est nécessaire pour permettre aux atomes du métal la mobilité indispensable à l'apparition de plages unicristallines [2].

---

[2] L. Bruck, *Ann. Physik*, 26, 1936, p. 233; S. Ogawa et D. Watanabe, *J. Phys. Soc. Japan*, 4, 1954, p. 475.

Des phénomènes analogues sont observés lorsque le dépôt d'or est effectué sur un support amorphe (verre) : en ce cas, on observe également le passage d'une structure superficielle désordonnée à une structure fibreuse, et cela que le support soit froid ou chaud.

D'autres applications ont été tirées de cette méthode; elles seront publiées ultérieurement.

GÉOLOGIE. — *Présence du Callovien marin dans l'Atlas saharien du Sud Oranais (Monts des Ksours).* Note de M. **André Cornet**, présentée par M. Charles Jacob.

Dans l'Atlas saharien à l'Est du méridien d'Aïn-Sefra, la stratigraphie du Jurassique et du Crétacé inférieur est difficile à établir : sur un Lias bien caractérisé, de puissantes séries gréseuses, azoïques ou presque, continentales ou sub-continentales dans leur partie supérieure, montent jusqu'au Crétacé moyen. Les niveaux fossilifères correspondant en général à des intercalations calcaires y sont rares, localisés, jamais continus.

A Géryville la partie supérieure du Jurassique peut être distinguée grâce à un banc calcaire à Échinides, Polypiers, Térébratules et gros Bivalves parmi lesquels : *Pachymytilus jurensis* Merain et *Ceromya excentrica* Voltz. Ce Kimmeridgien récifal, bien développé à l'Est et au Sud de Géryville, disparaît à l'Ouest dans une épaisse série gréseuse.

Vers Mécheria, au contraire, les repères stratigraphiques appartiennent au Jurassique moyen : ce sont les calcaires à *Oraniceras* d'âge bathonien d'El Harchaïa, les calcaires à Céphalopodes d'âge bajocien du Djebel Melah. De plus, au Nord-Ouest d'un axe Sud-Ouest-Nord-Est passant par Mécheria (chaîne de l'Antar-Guettar), une puissante série dolomitique (1000 à 1500 m) reposant sur le Lias marno-calcaire permet de distinguer le Dogger du Jurassique supérieur argilo-gréseux. Mais, déjà à 25 km de Mécheria, dans l'anticlinal de Ras el Guenatis, cette distinction n'est plus possible : le Jurassique moyen et supérieur n'est plus représenté que par une série de grès durs en gros bancs, intercalés de dolomies très subordonnées, reposant directement sur des marno-calcaires à Ammonites d'âge liasique. Vers le haut, les grès deviennent plus schisteux, souvent verdâtres, et s'intercalent d'argiles sableuses rougeâtres; quelques bancs calcaréo-dolomitiques contiennent une faune de Bivalves Protocardes (*Nuculana*, etc.).

Ce faciès gréseux du Jurassique correspond donc à une série compréhensive dont la limite inférieure varie considérablement (Lias à Ral el Guenatis, Bajocien au Djebel Melah, Bathonien à Mécheria) et dont la limite supérieure est, à Géryville, le Kimmeridgien. Aucun argument

paléontologique ne prouvant l'existence de la base du Jurassique supérieur, G. B. M. Flamand [1] évoquait, sans toutefois l'affirmer, la possibilité d'une lacune stratigraphique correspondant à tout ou partie du Callovien et de l'Oxfordien au moins dans certaines régions de l'Atlas saharien.

En fait, à la sortie des gorges de Géryville et, à 30 km, au Nord-Ouest, dans l'anticlinal du Djebel Megress, une dalle calcaire, située à la base des grès attribuée par Flamand au Jurassique moyen, m'a fourni dès 1949 [2] quelques débris de Céphalopodes (*Kamptokephalites* et *Dolikephalites*) examinés par M. Tintant et attribués à l'extrême base du Callovien (zone à *Macrocephalites macrocephalus*). Plus récemment, j'ai récolté dans le second de ces gisements une faune d'Ammonites dont M. W. J. Arkell a bien voulu effectuer la détermination. D'après cet auteur, certaines formes attestent la présence du Callovien moyen (zone à *Reineckeia anceps*) : *Reineckeia cf. kiliani* Parona et Bonarelli, *Dolikephalites gracilis* Spath, *Oppelia* (*Parolcidia*) *præhecquensis* R. Douvillé, *Grossouvria calloviense* Loczy, *G. curvicosta* Oppel, *G. subrjasanensis* Petitclerc. D'autres éléments évoquent le Callovien inférieur (Zone à *Macrocephalites macrocephalus*) : *Macrocephalites* sp., *Choffatia* cf. *subbakeriæ* d'Orb., *C.* cf. *recuperoi* Gemmellaro. A ces deux groupes s'ajoutent un certain nombre de formes plus ubiquistes : *Phylloceras isomorphum* Gemellaro *Ph.* aff. *subobtusum* Kudernatsch, *Ph. flabellatum* Neumayr, *Ph.* cf. *viator* d'Orb., *Œcotraustes conjungens* Mayer, *Hecticoceras* et *Indosphinctes*.

L'état actuel des études ne permet pas de distinguer stratigraphiquement les deux zones; on ne peut qu'affirmer la présence du Callovien inférieur et moyen aux environs de Géryville, en soulignant que l'existence de cet étage n'avait jusqu'ici été prouvée par aucun argument paléontologique dans tout l'Atlas saharien. Il est au contraire bien connu sous un faciès argilo-gréseux à Ammonites au Nord des Hautes Plaines, sur le causse de Saïda où il est transgressif (la zone à *Macrocephalites macrocephalus* manque le plus souvent), tandis qu'il est en continuité avec le Bathonien plus à l'Ouest, dans les Monts de Ghar Rouban, et, à l'Est, dans le Nador.

Au Maroc, dans le Haut-Atlas oriental, on attribue au Jurassique supérieur une série de grès et argiles rouges et jaunes à stratification entrecroisée [3]; cette formation continentale s'étend vers le haut jusque dans le Crétacé inférieur; elle est, en partie, l'homologue des grès dont nous avons montré la variabilité des limites à l'Est d'Aïn-Sefra et dont l'origine marine est attestée, pour la partie anté-kimmeridgienne au moins, par les bancs dolomitiques à Pélécypodes. L'existence du Callovien de Géryville montre qu'une fraction importante de ces « grès à Protocardes » est postérieure au Callovien moyen.

---

(1) *Recherches géologiques et géographiques sur le Haut-Pays de l'Oranie et sur le Sahara*, Lyon, 1911, p. 532-536.

(2) *Carte géologique de l'Algérie; Feuille Géryville au* 1/200 000e, Alger, 1949.

(3) G. Choubert, *Comptes rendus*, 206, 1938, p. 197; et E. Roch, *Histoire stratigraphique du Maroc*, p. 301.

GÉOLOGIE. — *Présence de Miogypsines à la base de l'Oligocène de Petite Kabylie (Algérie).* Note (*) de MM. **Michel Durand Delga** et **Jacques Flandrin**, présentée par M. Paul Fallot.

Le Primaire du massif ancien de Petite Kabylie est directement recouvert, entre Djidjelli et El Milia, par une série discordante, où l'on voit justement un type du « Numidien » d'Algérie. On croyait que ce dernier englobait le Lattorfien et le Stampien, l'émersion générale s'étant produite au Chattien. En réalité, la base de la série appartient déjà à l'Oligocène supérieur : elle vient en effet de livrer des Miogypsines.

La couverture nummulitique de l'Ouest de la Petite Kabylie ([1]) est localisée dans de larges zones synclinales orientées Nord-Sud : les deux plus occidentales sont celle des Beni-Afeur et celle des Ouled-Askeur. La découverte de Miogypsines à la base de l'Oligocène de ces deux synclinaux remet en question l'âge de ces formations.

A la partie méridionale du *synclinal des Beni-Afeur*, on rencontre ([2]), ravinant le Cristallophyllien ou le Gothlandien, une série parfaitement continue et remarquablement tranquille au point de vue structural, comprenant : 1° conglomérats de base (quelques mètres); 2° marnes détritiques avec poudingues interstratifiés (0 à 400 m); 3° grès « numidiens » (visibles sur plus de 100 m d'épaisseur). La composition des conglomérats de base dépend étroitement de celle du substratum immédiat. Il s'agit fréquemment de brèches rubéfiées (quelques mètres), auxquelles s'associent occasionnellement des horizons calcaires qui ont fourni, à F. Ehrmann puis à chacun de nous, d'abondantes Lépidocyclines (*Eulepidina* et *Nephrolepidina*). L'âge oligocène est confirmé par la présence de Polypiers (M. D. D.) de cet âge, directement incrustés sur le substratum ancien. C'est dans ces horizons calcaires de base, à la partie sud-est des Beni-Afeur, sur la rive gauche du haut Oued-bou-Okacha (Sidi-Merouane; $x = 788,15$; $y = 376,45$) que des lames minces viennent de révéler la présence des organismes suivants : *Miogypsina* (*Miogypsinoides*) *complanata* Schlumberger (s. l.) parfois très abondante, *Nephrolepidina tournoueri* Lem. et R. Douv., *Amphistegina* sp., *Heterostegina* sp., Rotalidés à test épais, etc. Les Algues calcaires abondent au même niveau : Mme P. Lemoine a reconnu de nombreuses espèces, en particulier des *Lithophyllum*, connues dans l'Éocène supérieur-Oligocène.

10 km plus à l'Est, le *synclinal des Ouled-Askeur* offre (M. D. D.) une succession un peu différente. La base de la série transgressive a pu être

(*) Séance du 28 mars 1955.

([1]) Cette région fait l'objet de la thèse de l'un de nous : M. Durand Delga, *Bull. Serv. Carte géol. Algérie*, 2e série, n° 24, 1955 (sous presse).

([2]) *Cf.* J. Flandrin, *Bull. Serv. Carte géol. Algérie*, 2e série, n° 19, 1948, *voir* p. 208-212.

datée, près du Krenak-el-Kramis, par des Lépidocyclines et des Polypiers, identiques aux formes des Beni-Afeur. Plus au Sud, au Dj. Tmer-Djadjouts ($x = 795{,}9$; $y = 373{,}2$), au-dessus d'un conglomérat de base (1 à 10 m), généralement rubéfié, par lequel l'Oligocène repose sur le Cristallophyllien, viennent des assises argilo-gréseuses admettant des horizons calcareux grisâtres. Ceux-ci, très quartzeux et glauconieux, contiennent la même association qu'aux Beni-Afeur (Bou-Okacha), sans aucun indice de mélange faunique non plus : *Miog. complanata*, *Nephr. tournoueri*, *Eulepidina* sp. (?), *Amphistegina* sp., *Heterostegina* sp. (?), *Spiroclypeus* sp., *Operculina* sp., Rotalidés à test épais, etc. Les Algues calcaires, différentes de celles du gisement précédent, sont surtout, d'après Mme Lemoine, des *Mesophyllum* à cachet miocène. Au-dessus des assises de base de la transgression, le terme 2 de la succession est constitué par 200 à 500 m d'argilites versicolores, avec lentilles irrégulières de calcaires, de brèches calcaires, de grès psammitiques, de quartzites, etc., en somme d'une espèce de Flysch (« Medjanien » des auteurs). Les grès « numidiens » qui couronnent la série peuvent atteindre 300 m d'épaisseur.

Miogypsinoides complanata, forme extrêmement caractéristique ([3]), a été signalée en Aquitaine, en Italie du Nord et au Maroc. En Aquitaine, elle existe aux environ de Dax, en particulier à Saint-Étienne-d'Orthe (où elle a été définie), dans des niveaux qualifiés « aquitaniens » mais qui, postérieurs au « Stampien » marin, sont certainement antérieurs à d'Aquitanien-type de Bordeaux, où l'on ne trouve que des représentants du genre *Miogypsina* (s. s.) ([4]). Les assises à *M. complanata* appartiendraient ainsi au « Chattien » ou à un horizon immédiatement voisin. L'espèce ci-dessus a aussi été décrite dans l' « Aquitaniano » de la colline de Turin ([4]), et des formes voisines dans le « Middle Oligocene » d'Amérique ([5]). L'ordre d'apparition des Miogypsines en ces régions étant quasi identique à ce qu'il est en Aquitaine, il s'ensuit, comme C. W. Drooger le suppose ([4]), que les niveaux à *Miogypsinoides* doivent être à peu près partout contemporains. La région-type étant l'Aquitaine, on les attribuera donc à l'Oligocène supérieur. Rappelons enfin que les *M. complanata* du Prérif seraient, d'après Drooger ([6]), remaniées dans du Miocène assez élevé.

Ainsi donc, l'extrême base du « Néonummulitique » de l'Ouest de la Petite Kabylie appartient à l'Oligocène supérieur. Sa partie plus élevée (complexe argilo-marneux « medjanien », série gréseuse « numidienne ») peut être attribuée au Chattien-Aquitanien. Précisons que ces puissantes formations sont en effet ravinées, en nette discordance, par du Burdigalien, tant dans le bassin de Djidjelli qu'autour d'El Milia.

([3]) Nous avons soumis nos échantillons à M. J. Cuvillier et à M. C. W. Drooger, qui ont l'un et l'autre confirmé notre interprétation.

([4]) C. W. Drooger, *Kon. Ned. Ak. Wet. Amsterdam*, série B, 57, p. 227-249.

([5]) C. W. Drooger, *Study of american Miogypsinidæ*, (*Thèse*, Utrecht, 1952) Vonk et Cie, Zeist, *voir* p. 72.

([6]) *Kon. Ned. Ak. Wet. Amsterdam*, série B, 57, p. 580-591.

Il est très vraisemblable que ce « rajeunissement » du « Numidien » (s. l.) s'applique, par suite de l'identité des faciès, à une bonne partie des régions kabyles, en particulier au Nord et à l'Est de la Grande Kabylie. On ne saurait encore affirmer sans réserves qu'il en est de même dans les régions telliennes, plus méridionales, où la transgression néonummulitique a pu débuter plus tôt. Quoi qu'il en soit, il apparaît dès maintenant que la puissante formation des « grès numidiens », étalée sur près de 1000 km d'Ouest en Est entre l'Oranie et Bizerte, représente, pour l'essentiel, l'Oligocène supérieur (Aquitanien probablement inclus). Jusqu'à présent, ce complexe était attribué, par les uns au Lattorfien-Stampien, par d'autres au Priabonien-Lattorfien. Les conséquences paléogéographiques et structurales de notre nouvelle interprétation sont exposées ailleurs ([1]).

PALÉONTOLOGIE. — *Remarques sur la classification des Spongiaires fossiles et essai de nouvelle classification*. Note de Mme **Lucette Lagneau-Herenger**, transmise par M. Léon Moret.

Les classifications les plus récentes utilisées dans les études paléontologiques concernant les Spongiaires sont celles proposées par L. Moret en 1926, dans son gros ouvrage sur les Spongiaires siliceux du Crétacé supérieur français, puis par Schrammen en 1936, dans son étude sur les Spongiaires d'Allemagne. Ces deux auteurs emploient des modes de groupement différents : L. Moret adopte la classification paléontologique proposée par Zittel, alors que Schrammen essaie d'introduire les formes fossiles dans une classification calquée sur celle des zoologistes. Au cours de mes recherches sur les Spongiaires du Crétacé inférieur, j'ai repris la dernière classification de Schrammen en essayant de la simplifier et de l'adapter aux méthodes paléontologiques employées pour la détermination des Spongiaires, puisque certaines données, indispensables dans la classification zoologique (microsclères, corbeilles vibratiles), ne peuvent pas entrer ici en ligne de compte.

Délaissant la classification paléontologique ancienne qui séparait les Éponges siliceuses en deux grands groupes : Hexactinellides et Démosponges (les premières étant caractérisées par leurs spicules triaxones ou hexactines, les secondes par leurs desmes, que ceux-ci soient monaxones ou tétraxones), nous avons adopté les trois ordres utilisés en Zoologie et fondés sur la forme des spicules : *Triaxonia*, *Tetraxonia*, *Monaxonia*, en y ajoutant l'ordre des *Cryptaxonia* proposé par Schrammen pour les Éponges dont les spicules sont dépourvus d'axe.

1. *Ordre des* Triaxonia *Schultze*. — Je n'ai pas modifié cet ordre qui est celui des *Hexactinellida* pour lesquelles je conserve la division en deux

sous-ordres : *Lyssacina* où les spicules sont libres, et *Dictyonina* où les spicules sont soudés en un réseau dictyonal rigide.

Selon l'allure du point de rencontre des branches des hexactines (nœud), on sait que l'on distingue les *Hexactinosa* où ces nœuds sont simples et les *Lychniscosa* où ils sont perforés. Nous y ajouterons la superfamille des *Receptaculitida* comprenant les Receptaculites du Dévonien chez lesquels un réseau dictyonal a été reconnu (L. Moret).

2. *Ordre des* Tetraxonia *Schultze.* — J'ai adopté, pour ces Éponges dont les spicules dérivent d'un élément à quatre axes (tétraxone), la division de Schrammen qui les sépare en deux sous-ordres : le premier renferme les Éponges dont le squelette est formé d'éléments libres; ce sont les *Tetractinellida*; elles sont classées d'après la forme des spicules principaux libres qui sont, soit des monaxones auxquels se mêlent quelques triaènes dans le groupe que nous désignerons sous le nom de *Monaxophora*, soit uniquement des trianènes dans les *Triænophora.*

Le second sous-ordre comprend les Spongiaires qui ont un réseau squelettique solide formé de spicules soudés les uns aux autres ou réunis par l'intermédiaire de facettes articulaires. Nous les nommerons *Tetralithistida.* Ce groupe comprend une partie des *Lithistida* de Zittel, celles chez lesquelles les spicules dérivent d'éléments à quatre axes, que ces spicules fassent partie du squelette essentiel ou du squelette dermal. Nous les diviserons en quatre superfamilles : *Tetracladina*, *Helocladina* (= *Helomorina* Schrammen), *Megacladina* (= *Megamorina* Zittel) et *Dicranocladina* Schrammen (= *Corallistidæ* Sollas).

Les Tetracladina ont un squelette formé de desmes à quatre axes (les tétraclones), alors que les autres superfamilles ont un réseau formé d'éléments allongés monaxones (hélocIones), irréguliers et de grande taille (mégaclones) ou en trépied (dicranoclones). Chez ces trois dernières superfamilles les éléments à quatre axes (dichotrianènes) sont localisés en surface.

3. *Ordre des* Monaxonia *Schultze.* — Ces Éponges, chez lesquelles les spicules proviennent d'éléments à un seul axe, sont divisées comme les *Tetraxonia* en deux sous-ordres : les *Monactinellida* ayant des spicules monaxones libres et les *Monalithistida* aux desmes réunis en un squelette résistant. Dans ces derniers nous distinguerons deux superfamilles, les *Megarhizocladina* (= *Megarhizomorina* Schrammen) aux grands spicules rhizoïdes et les *Rhizocladina* (= *Rhizomorina* Zittel) où les éléments squelettiques irréguliers et en forme de racines sont de petite taille.

4. *Ordre des* Cryptaxonia *Schrammen.* — Cet ordre a été créé pour les Spongiaires lithistides au squelette formé de spicules acrépides, c'est-à-dire dépourvu de canaux. Schrammen y place ses *Sphærocladina* et les *Anomocladina* Zittel. Nous y ajouterons les *Didymmocladina* (= *Didymorina* Rauff) et les *Eutaxicladina* Rauff, emend. Schrammen.

PALÉOBOTANIQUE. — *Évolution de la pinnule chez les* Sphenopteris.
Note (*) de M. **Jacques Danzé**, présentée par M. Roger Heim.

La substitution d'une « diagnose d'évolution » au critère « pinnule typique » permet, chez certaines fougères carbonifères, une connaissance plus précise et plus complète de l'espèce, élimine les fausses notions de polymorphisme et facilite la différenciation d'avec les espèces voisines.

Les critères habituellement utilisés dans la diagnose paléobotanique sont actuellement : la forme et la nervation d'une pinnule sise en position moyenne sur une penne de dernier ordre, les fructifications et l'allure générale de la fronde, des pennes et des rachis.

Mais, chez certains genres de fougères carbonifères, la plante, cherchant à occuper la plus grande surface disponible, présente le phénomène suivant: au fur et à mesure de la croissance du sujet, l'élément de dernier ordre, c'est-à-dire la pinnule, se développe et se fragmente, par découpage, en éléments d'ordre supérieur qui grandissent eux-mêmes et se transforment en pinnules. Ceci implique, naturellement, une évolution dans la forme de la pinnule au cours de son développement; c'est pourquoi on a pris l'habitude de considérer comme pinnule type d'une espèce une forme située en position intermédiaire entre les deux états extrêmes.

L'examen des échantillons de *Sphenopteris* appartenant aux collections du Musée Houiller de Lille m'a amené à penser que, pour les espèces dont les pinnules se divisent rapidement, il serait plus intéressant d'envisager comme critère de diagnose le mode d'évolution de la pinnule, qu'une forme moyenne, fixe, choisie obligatoirement de façon plus ou moins arbitraire. En effet, chez ces espèces, il est facile, même sur un échantillon de petite taille, d'observer des stades d'évolution de la pinnule suffisamment nombreux pour obtenir une idée précise du mode de transformation de la pinnule en penne. Ce mode de segmentation reste constant pour chaque espèce mais présente des variations d'une espèce à l'autre. De ce fait, il est possible de restreindre et de préciser la notion de polymorphisme d'une espèce. En effet, on entend souvent par « polymorphisme » aussi bien la possibilité d'existence de formes très peu différentes concernant des pinnules rigoureusement homologues, qu'un faux polymorphisme constitué par les différents stades de forme présentés par une même pinnule au cours de son développement; si, au lieu d'envisager une forme fixe de pinnule, on considère l'ensemble de l'évolution de cet élément, on élimine ce faux polymorphisme. Du même fait, la différenciation entre « formes d'une même espèce » et « espèces voisines » se trouve considérablement simplifiée

(*) Séance du 28 mars 1955.

puisque les deux cas sont respectivement caractérisés par des évolutions différentes et non plus par des pinnules relativement identiques. Enfin, l'utilisation de la « diagnose d'évolution de la pinnule » permet d'obtenir une connaissance plus complète et plus précise de la plante puisqu'elle décrit toutes les formes sous lesquelles peut se présenter la pinnule.

J'ai pu distinguer deux grands types d'évolution de la pinnule, que j'appellerai « équilatéral » et « apical ».

1. *Type équilatéral.* — Ce mode de transformation se caractérise par le fait que le développement du limbe s'effectue simultanément dans les deux dimensions du plan; il en résulte que la penne de dernier ordre possède une forme homologue de celle de la pinnule, puisque le rapport longueur/largeur de l'élément de dernier ordre reste constant. Ce type de segmentation concerne principalement les fougères possédant des pinnules à limbe lacinié : exemple *Hymenophyllites quadridactylites* Gutbier dont nous décrirons ainsi l'évolution : le lobe individualisé, à bord entier, se développe simultanément en longueur et en largeur et s'entaille autant de fois qu'il y aura de lobes sur la future pinnule; les entailles s'accentuent en précisant des lobes étroits qui, une fois individualisés par approfondissement des sinus, donneront à leur tour des pinnules. Pendant toute cette évolution, les dimensions longueur et largeur ont été affectées, en même temps, du même coefficient de croissance.

2. *Type apical.* — Ce mode de transformation se caractérise par le fait que le développement du limbe s'effectue en deux stades : d'abord uniquement en longueur, puis simultanément en longueur et en largeur, ces deux dimensions ayant alors toutefois des coefficients de croissance différents. Il en résulte que la penne de dernier ordre des espèces appartenant à ce type n'a pas une forme fixe mais deux allures différentes, correspondant respectivement à une penne jeune, subrectangulaire allongée et à une penne âgée, plus ou moins allongée et lancéolée ou triangulaire à base étroite. Ce mode de segmentation ne concerne, à ma connaissance, que des espèces à limbe non lacinié. Nous prendrons comme exemple *Renaultia rotundifolia* Andrae dont nous donnerons la diagnose d'évolution suivante : le lobe individualisé, à bord entier, se développe en longueur et s'entaille, à son sommet, de part et d'autre de la nervure principale; la croissance en longueur continue et amène la formation de deux lobes basilaires arrondis et d'un lobe terminal qui, à son tour, s'entaille de part et d'autre de la nervure principale. Ce processus se répète tandis que la croissance en largeur est à peine notable et on arrive à une forme allongée possédant en moyenne trois paires de lobes. A ce moment, la croissance en largeur s'accentue considérablement et, tandis que le développement en longueur se poursuit, elle fait croître les lobes et les transforme peu à peu en pinnules.

Ces observations, faites sur les deux espèces précitées et grâce à l'examen

de pinnules appartenant à des pennes d'âge différent, ont été répétées sur un grand nombre d'autres *Sphenopteris*; elles ont permis, entr'autres, de donner une diagnose précise aux espèces si souvent confondues *Renaultia gracilis* Brongniart et *R. Schwerini* Stur grâce à l'identification d'une nouvelle espèce, au mode d'évolution particulier, qui avait été indifféremment rapportée par les auteurs à l'une ou à l'autre de ces plantes. En outre, il apparaît que le type « apical » permet une classification plus poussée, selon la formation plus ou moins précoce des sinus.

Pour toutes ces raisons et, en fonction des résultats obtenus jusqu'à présent, il apparaît souhaitable de substituer, pour les fougères dont le limbe se divise rapidement, la notion d'évolution de la forme de la pinnule à celle de pinnule type.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Participation des glucides de la membrane au métabolisme cellulaire dans les axes hypocotylés de* Phaseolus vulgaris. Note (*) de MM. **Maurice Hocquette** et **Bernard Montuelle**, présentée par M. Roger Heim.

En utilisant la méthode du jeûne et de la régénération cellulaire en présence de glucides, appliquée précédemment par l'un de nous (M. Hocquette) dans des travaux caryologiques, nous avons recherché l'influence possible sur la membrane cellulosique des états physiologiques ainsi provoqués.

Les déterminations pour un nombre déterminé d'organes — en tenant compte évidemment de la teneur en eau — du poids, de la viscosité intrinsèque et du degré de polymérisation de l'holocellulose ont été faites sur des axes hypocotylés de *Phaseolus vulgaris* avant le jeûne, après quatre jours et sept jours de jeûne, après 24 et 48 h de régénération sur une solution de saccharose.

On constate que : 1° la quantité d'holocellulose diminue au cours du jeûne et le premier jour de régénération pour augmenter ensuite; 2° la viscosité et par conséquent le degré de polymérisation s'abaissent pendant le jeûne, commencent à s'élever au cours des premières 24 h de la régénération et deviennent importantes après 48 h de séjour des axes sur une solution de glucides.

Il résulte de ces observations qu'au cours du jeûne l'holocellulose a son degré de polymérisation qui diminue et qu'il en disparaît, que le début de la régénération est marqué par une augmentation de la quantité d'holocellulose qu'accompagne un degré de polymérisation plus grand et qu'après 48 h de régénération cellulaire l'holocellulose est même devenue

(*) Séance du 28 mars 1955.

plus abondante et plus condensée que dans les axes au début des expériences. Le jeûne amène une transformation de chaînes longues en chaînes courtes, la régénération provoque le phénomène inverse; un appauvrissement ou un enrichissement de la membrane en holocellulose sont corrélatives. D'ailleurs participent aussi, et dans le même sens, à des processus comparables, l'amidon et les protides.

L'intervention de l'holocellulose dans le métabolisme cellulaire comme une réserve de glucides est ainsi démontrée *expérimentalement*; l'holocellulose à chaînes longues peut elle-même entrer dans le cycle nutritif.

Les processus de synthèse de la cellulose se produisent, d'autre part, dans des cellules déjà différenciées d'axes hypocotylés isolés sans que, de ce fait, l'enzyme ou le système enzymatique hydrolysant-synthétisant puisse recevoir de stimulation d'un méristème.

Enfin, la formation ou l'hydrolyse de l'holocellulose apparaît comme un phénomène qui peut être extrêmement rapide, aussi rapide que l'amylogénèse ou l'amylolyse dans les plastes et se produire en même temps.

Les glucides même très polymérisés qui s'accumulent dans la membrane ne correspondent donc pas à un état de dernière réserve qui n'entre dans le cycle nutritif qu'après l'utilisation des substances qui ont été accumulées dans le cytoplasme.

CYTOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Action radiomimétique de la* N N′ N″ *triéthylène-phosphoramide sur les mitoses des cellules végétales ; essais de protection par la β-mercaptoéthylamine*. Note (*) de MM. **René Truhaut** et **Guy Deysson**, présentée par M. René Souèges.

La triéthylène-phosphoramide exerce une action radiomimétique semblable à celle de la triéthylène-mélamine, mais d'intensité moindre; chez l'*Allium Cepa*, cette action consiste surtout en une inhibition préprophasique, progressive mais irréversible, avec troubles chromosomiques de fréquence assez modérée; la β-mercaptoéthylamine se montre incapable de protéger les plantules contre cette action.

A la suite des résultats encourageants obtenus dans la thérapeutique des lymphomes, leucémies, etc. avec la triéthylène-mélamine, on entreprit l'étude des polyéthylène-imines phosphorées, pensant que la présence de phosphore pourrait, en orientant ces molécules vers le métabolisme des nucléoprotéines, leur conférer une activité nucléotropique plus sélective. Parmi ces dérivés, on retint surtout la N N′ N″ triéthylène-phosphoramide (T.E.P.A.) en raison de son action intéressante vis-à-vis de diverses tumeurs animales [1]. Dans le cadre des recherches que nous poursuivons

(*) Séance du 28 mars 1955.

[1] C. C. Stock et S. M. Buckley, *Cancer Research*, 12, 1952, p. 300; M. P. Sykes et

sur l'action cytotoxique des composés chimiques dits radiomimétiques ([2]), nous avons étudié, selon notre technique habituelle, l'action exercée par la T.E.P.A. sur la division des cellules végétales.

1° *Expériences effectuées sur des plantules de* Pisum sativum *L.* — Des lots de plantules ont été traités par des concentrations de 10^{-4} à 10^{-7}. A la concentration de 10^{-4}, l'allongement des racines n'est pas modifié au bout de 24 h mais l'activité mitotique est déjà nettement diminuée et, après 45 h, il ne reste que de très rares mitoses (30 en tout dans un méristème, 42 dans un autre) dont certaines présentent des fragmentations chromosomiques. Les concentrations de 10^{-5} et 10^{-6} n'exercent pratiquement aucune action sur la croissance au cours des trois premiers jours; les mitoses restent nombreuses et, seules, quelques-unes d'entre elles montrent des fragmentations chromosomiques.

Dans une autre série d'expériences, on a étudié l'action de concentrations plus élevées pendant une durée de 4 h, suivie d'un retour de 24 h sur liquide de Knop au demi. Après 4 h de traitement par les solutions à 10^{-3}, 5.10^{-3} ou 10^{-2}, les mitoses sont encore assez nombreuses et ne présentent jamais de troubles du fonctionnement fusorial; on observe de rares images de fragmentations ou d'agglutination chromosomiques pour 10^{-3} et 5.10^{-3}. Le lendemain, tandis que les méristèmes des racines qui avaient été traitées par la concentration de 10^{-3} ont un aspect normal, bien que les figures de mitoses y soient très rares, ceux qui avaient été traités par les deux concentrations plus élevées présentent des noyaux très altérés et les seules images mitotiques identifiables sont des prophases.

2° *Expériences effectuées sur les bulbes d'*Allium Cepa *L.* — Nous avons étudié de façon plus détaillée sur ce matériel l'action exercée par les concentrations de 10^{-4} et 5.10^{-5}.

Chez les bulbes placés sur une solution à 10^{-4}, l'allongement des racines diminue graduellement dès le 1er jour et cesse vers les 5e à 7e jours. Les mitoses, déjà peu nombreuses après 24 h deviennent très rares ensuite; après 3 jours, par exemple, on n'a dénombré dans un méristème que 47 mitoses (26 prophases, 8 métaphases, 3 anaphases et 10 télophases dont 2 avec ponts chromosomiques). Après 8 jours, alors que les racines ont cessé de s'allonger et que les méristèmes ne présentent plus aucune mitose, on a interrompu le traitement et placé les bulbes sur liquide de Knop au demi, pur ou additionné de β-mercaptoéthylamine à 5.10^{-4}; en aucun cas la reprise de l'activité mitotique n'a été observée.

D. A. KARNOFSKY, *Cancer*, 4, 1953, p. 142; M. L. CROSSLEY, J. B. ALLISON, R. P. PARKER, E. KUH et D. R. SEEGER, *Proc. Soc. Exper. Biol. Med.*, 83, 1953, p. 438.

([2]) G. DEYSSON et R. TRUHAUT, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 35, 1953, p. 1019; *cf.* également, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2329; 238, 1954, p. 1605, 1725 et 1833; 239, 1954, p. 83.

Dans les expériences effectuées avec la concentration de 5.10^{-5}, l'allongement des racines diminue progressivement au cours des 5 premiers jours puis cesse. Après 24 h, l'activité mitotique est déjà réduite (index mitotique = 37,1 ‰, par exemple, contre 74,7). Après 48 h, les mitoses sont peu nombreuses (268 en tout dans un méristème, 296 dans un autre) et l'on observe quelques anomalies chromosomiques (fragmentations, ponts provenant de pseudochiasmas). Après 4 jours, l'activité mitotique a pratiquement cessé et les rares cinèses restant (16 en tout dans un méristème, par exemple) présentent des fragmentations chromosomiques. Après 8 jours, alors que l'allongement des racines a cessé après une légère tuméfaction et que les méristèmes ne montrent plus aucune mitose, l'interruption du traitement ne permet pas la reprise de l'activité mitotique, bien que les racines ne soient pas mortes et que les noyaux conservent une structure normale.

3° *Essai de protection par la β-mercaptoéthylamine.* — Nous avions montré antérieurement ([2]) que la -mercaptoéthylamine est capable de protéger les plantules de Pois contre l'action toxique des « moutardes azotées » et d'un de leurs dérivés oxydé à l'azote, la nitromine, mais qu'elle est inactive vis-à-vis de la triéthylène-mélamine ([3]). Nous avons réalisé des expériences du même type avec une solution de T.E.P.A. à 5.10^{-3}. Le tableau suivant rassemble les résultats obtenus; les nombres correspondent aux allongements moyens de chaque groupe de plantules exprimés, pour faciliter les comparaisons, en pourcentage de l'allongement moyen d'un lot témoin n'ayant subi aucun traitement.

Durée du traitement (h)	1.	2.	4.	6.	24.
T. E. P. A.	47	62	40	13	8
T. E. P. A. + mercaptoéthylamine 5.10^{-4}	37	43	37	23	2
T. E. P. A. + mercaptoéthylamine 10^{-3}	53	50	40	30	5

On voit qu'en aucun cas une action protectrice nette n'a pu être mise en évidence : la β-mercaptoéthylamine se comporte donc vis-à-vis de la T.E.P.A. de la même manière que vis-à-vis de la triéthylène-mélamine ([3]).

PHYTOCHIMIE. — *Sur quelques constituants du* Lithospermum purpureo-cæruleum *L.* Note de M. **Antoine Sosa**, Mme **Cécile Sosa-Bourdouil** et Mlle **Colette Hardy**, présentée par M. Marcel Delépine.

Nous avons isolé pour la première fois chez *Lithospermum purpureo-cæruleum* les corps suivants : Des parties souterraines : l'allantoïne, un hétéroside phénolique $C_{16}H_{22}O_{10}$ (F 284°) ([1]), un stéroïde (F 138°) et un composé polyterpénoïdique (F 312°); de la plante entière : un alcool $C_{26}H_{54}O$ (F 77°,5), deux cérides ($C_{35}H_{70}O_2$ et $C_{50}H_{80}O_2$) et des tanins. Le glucose, fructose, saccharose et stachyose sont décelés.

([3]) R. Truhaut et G. Deysson, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1123.

([1]) Tous les points de fusion ont été déterminés au bloc Maquenne.

L'étude chimique des *Lithospermum* (Borraginées) nous a été suggérée par le Professeur R. Courrier en raison de l'action physiologique de plusieurs espèces sur le cycle œstral, en particulier de la Souris. Cette Note donne quelques résultats des analyses pratiquées sur le *Lithospermum purpureo-cæruleum* L.

GLUCIDES. — La méthode Bourquelot-Bridel nous a permis de déceler et de doser dans la plante des sucres réducteurs et des principes hydrolysables par l'invertine et l'émulsine. La chromatographie de partage sur papier (Partridge) révèle la présence de glucose (I), de fructose (II), de saccharose (III) et de plusieurs polyholosides parmi lesquels le stachyose (IV). Le principe dédoublable par l'émulsine est un hétéroside que nous avons isolé des parties souterraines.

Hétéroside $C_{16}H_{22}O_{10}$ (V). — L'extrait alcoolique délipidé est déféqué au $Pb(OH)_2$, le Pb en excès éliminé par H_2S. La solution est concentrée presque à sec sous pression réduite ($t < 50°$) et épuisée à chaud successivement par l'acétone, l'acétone hydratée (5 % d'eau), l'acétate d'éthyle saturé d'eau et l'acétate d'éthyle contenant 3 % d'éthanol. Ces solutions filtrées sont réunies et distillées à sec, le résidu repris par l'acétone à 7 % d'eau à l'ébullition : le glucoside cristallise par refroidissement. Suivant la saison de la récolte, la cristallisation est plus ou moins malaisée. On dissout alors l'extrait dans l'eau et l'on chromatographie sur charbon (éluants : eau et alcool) en suivant l'opération au polarimètre. La purification se fait dans l'acétone hydratée (7 %) et le mélange acétone-éthanol-méthanol-eau (15 : 10 : 5 : 1).

Propriétés : cristaux incolores, amers, F 284°; $[\alpha]_D^{20°}$ — 107° (éthanol à 50°). Ne contient pas d'azote, ne se colore pas avec $FeCl_3$ et ne se dissout pas dans le camphre. Analyse : trouvé %, C 51,08; H 5,92; glucose 48; calculé %, C 51,33; H 5,87; 1 mol de glucose 48,13 %. Le spectre d'absorption ultraviolet ([2]) montre un maximum à 260 mμ ($E_{260}^{1\%}$ 534). Par hydrolyse diastasique (émulsine) et acide (4 % de HCl) la solution jaunit. L'aglycone est séparé à l'aide de l'éther et de l'acétone + 2 % H_2O à chaud; il donne une réaction brun vert avec $FeCl_3$. Sa nature phénolique est, d'autre part, mise en évidence après chromatographie sur papier à l'aide du réactif de Barton (tache bleue; développement, butanol + acide acétique + eau 4 : 1 : 5), son Rf à 19° est de 0,81 (papier d'Arches n° 302), intermédiaire entre celui du pyrogallol et de l'acide protocatéchique. La phase aqueuse a servi à identifier le glucose (pouvoir roratoire, chromatographie sur papier). La plante contient aussi des tanins (VI).

ALLANTOÏNE (VII). — Ce corps se dépose dans l'extrait alcoolique des

---

([2]) Microdosages de C et H [M. Winternitz. Institut de Chimie (Montpellier) et Laboratoire Municipal (Paris)].

parties souterraines, mais accompagne aussi l'hétéroside en solution. On peut le séparer par chromatographie sur charbon. On le purifie dans l'acétone contenant 28 % d'eau ou 20 % d'alcool : cristaux prismatiques incolores, sans saveur [F 273° (déc.)], optiquement inactifs. Analyse : trouvé %, C 30,32; H 3,80; N 34,63; calculé %, pour $C_4H_6O_3N_4$: C 30,38; H 3,82; N 35,44. La réaction de Schryver (acide glyoxylique) est positive après hydrolyse par NaOH. La réaction de Tanret-Fosse au xanthydrol donne un dérivé qui précipite en milieu acétique : purifié dans CH_3OH il cristallise en tablettes [F 264° (déc.)] et correspond à la monoxanthyl-allantoïne.

Cérides. — L'extrait alcoolique (plante entière) est concentré, puis agité à l'éther éthylique. Il se dépose dans la couche de séparation un solide (A) d'aspect cireux que l'on sépare de l'extrait éthéré (B). (A) est dissous dans $C_6H_6 + CHCl_3 +$ éther, chromatographié sur Al_2O_3 et élué par $C_6H_6 +$ éther, éther + acétone et acétone. On isole ainsi deux substances incolores [(VIII) et (IX)] que l'on purifie par recristallisation dans l'acétone. Elles sont saponifiées par la potasse.

Céride $C_{40}H_{80}O_2$ (VIII). — F 74°,5. Analyse : trouvé %, C 81,11; H 13,42; P. M. 602; calculé %, C 81,01; H 13,6; P. M. 593.

Céride $C_{35}H_{70}O_2$ (IX). — F 73°,5. Analyse : trouvé %, C 80,52; H 13,35; P. M. 570; calculé %, C 80,39; H 13,49; P. M. 522,9. La spectrographie infrarouge ([3]) accuse l'existence d'un groupe CO (pouvant être celui de la fonction ester), mais aucun OH libre.

Extrait éthéré (B). — Cet extrait est saponifié et l'insaponifiable est soumis au fractionnement cétonique à l'aide du réactif T de Girard. La fraction non cétonique dissoute dans l'éther de pétrole est agitée avec CH_3OH à 90 %; décantée. La couche supérieure est évaporée à sec et le résidu est chromatographié sur Al_2O_3; on élue comme précédemment; les fractions centrales sont réunies, reprises par l'éther et rechromatographiées : les éluats ($C_6H_6 +$ éther, 2 : 1) donnent un composé que l'on purifie par recristallisation dans l'acétone.

Alcool aliphatique $C_{26}H_{54}O$ (X). — Incolore, F 77°,5; le spectre d'absorption infrarouge décèle l'existence d'un OH. Analyse : trouvé %, C 81,73; H 13,89; P. M. 360; calculé %, C 81,59; H 14,22; P. M. 382,69.

Stéroïde (XI). — A partir de l'insaponifiable des parties souterraines on obtient des tablettes cristallines (dans l'alcool) fondant à 138°. Bien que ce composé passe dans la fraction cétonique de Girard, il ne paraît pas contenir de groupe CO, il ne donne pas la réaction au *m*-dinitrobenzène (Zimmermann). Avec le réactif de Liebermann-Burchard : coloration

([3]) Spectres d'absorption ultraviolet (Laboratoire de M. Raoul) et infrarouge (Laboratoire de M. Guy), Faculté de Pharmacie (Paris).

violette virant au vert émeraude; avec l'acide trichloracétique à chaud (Rosenheim) : coloration rouge. Analyse (%) : C 82,07; H 11,84. Il contient probablement deux atomes d'oxygène.

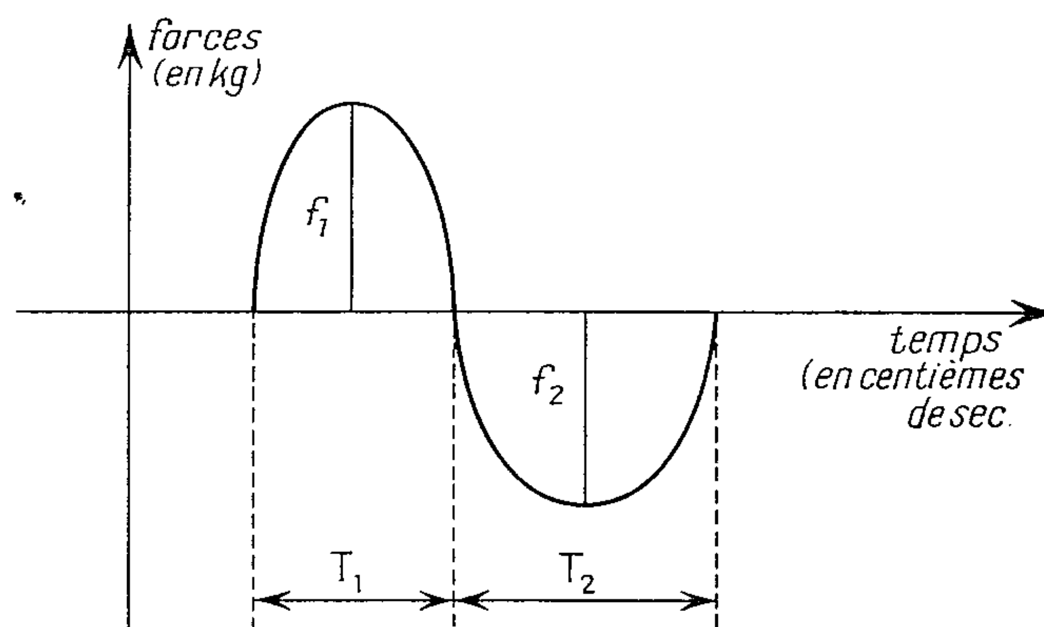
Substance polyterpénoïdique (XII). — Elle se dépose dans la solution éthérée des fractions cétonique et non cétonique des parties souterraines. Prismes incolores, F 312°. Réaction positive au chlorure de thionyle (Noller) orangé passant au rouge et au violet.

PHYSIOLOGIE. — *Étude de la relation liant force et temps dans un mouvement volontaire de flexion.* Note (*) de M. **Simon Bouisset**, présentée par M. Gaston Dupouy.

Dans le cadre de l'étude du mouvement de flexion et de redressement que nous poursuivons (1), nous nous sommes intéressés dans une deuxième série de mesures aux mouvements effectués à cadence commandée.

Protocole expérimental. — Il a été demandé aux sujets examinés d'exécuter 24 mouvements de flexion et de redressement; un intervalle de 3 s séparait deux mouvements consécutifs. Ces mouvements étaient effectués à des vitesses spontanées, allant de la plus rapide à la plus lente, l'intervalle de repos, seul, étant imposé.

Nous utilisons le détecteur à quartz piézoélectrique du Centre d'Études Scientifiques de l'Homme. Cet appareil, dû à M. Lauru, nous donne, rappelons-le, l'enregistrement continu en fonction du temps de la somme des forces mises en jeu par un sujet pour effectuer un mouvement donné. Pour le mouvement de flexion, par exemple, qui est, seul, l'objet de cette étude, nous obtenons des courbes diphasiques telles que la figure 1, mais plus ou moins aplaties sur l'axe des temps.



(*) Séance du 28 mars 1955.

(1) Communication présentée à l'Association des Physiologistes de langue française. Paris, les 21, 22, 23 mai 1953; *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 93.

f_1 et f_2 sont les flèches d'accélération et de décélération; T_1 et T_2 les durées de chacune de ces deux phases du mouvement.

Courbes $f = \varphi(T)$. — Nous avons tracé pour chaque sujet examiné les diagrammes :

$$f = \varphi(T),$$

avec $f = f_1 + f_2$, exprimé en kilogrammes; $T = T_1 + T_2$, exprimé en centièmes de seconde et nous avons cherché à leur ajuster une courbe d'expression mathématique aussi simple que possible. Des essais systématiques nous ont montré que la formule la plus satisfaisante était de la forme :

$$\text{Log}\, f = ka^T.$$

Les constantes a et k ont été calculées en ajustant par la méthode des moindres carrés une droite au diagramme des points (²) :

$$X = T, \qquad Y = \text{Log}\,(\text{Log}\, f).$$

Le tableau suivant donne quelques-uns de ces résultats :

Sujet n°.	$a.10^{-5}$.	log k.	F observé.	F des tables: Seuil 5 %.	F des tables: Seuil 1 %.
1.............	−255	0,484	268	4,41	8,28
2.............	−264	0,452	173	4,30	7,95
3.............	−314	0,551	168	4,41	8,28
4.............	−221	0,451	87	4,30	7,95
5.............	−254	0,492	58	4,32	8,02
6.............	−336	0,544	55	4,32	8,02
7.............	−194	0,479	7	4,38	8,19

Dans les deux dernières colonnes nous avons indiqué les valeurs de

$$F = \frac{\text{variance due à la régression}}{\text{variance résiduelle}}$$

et les valeurs du F des tables de Snedecor aux seuils de 5 % et de 1 %.

On voit que les régressions sont hautement significatives sauf celle du n° 7, qui est cependant significative. La signification augmente avec la régularité des tracés qui n'est elle-même que la traduction de l'harmonie dans la coordination des mouvements. (Le sujet n° 1 est l'athlète attaché au laboratoire.)

Nous poursuivons actuellement nos recherches en vue de savoir si, d'une part l'entraînement c'est-à-dire l'adaptation aux mouvements, peut améliorer la valeur de F et si, d'autre part, les valeurs de « *a* » pour un individu donné restent suffisamment constantes dans le temps pour caractériser cet individu.

(²) M. R. Huron s'est chargé de l'exécution de ces calculs.

PHYSIOLOGIE. — *Sur les réactions aux médiateurs chimiques des couches musculaires longitudinales et circulaires isolées du duodénum de cheval.* Note de MM. **Pierre Augereau** et **Lubomir Dontcheff** (1), présentée par M. Robert Courrier.

L'action de l'adrénaline sur le muscle isolé longitudinal de duodénum de cheval est toujours stimulante. Par contre, son action sur le muscle circulaire est inhibitrice dans deux cas sur trois. L'effet de l'acétylcholine est stimulant sur les deux sortes de muscles.

R. Magnus (2), J. A. Gunn et S. W. F. Underhill (3), et d'autres auteurs avaient obtenu des préparations de muscles isolés longitudinaux et circulaires de l'intestin de chat exempts de plexus d'Auerbach et de Meissner, présentant des mouvements spontanés et répondant par une inhibition à l'adrénaline. Ces expériences avaient, à l'époque, pour but l'étude de l'origine myogène ou neurogène de ces phénomènes. En 1947, M. Brunaud et C. Labouche (4), puis H. Le Bars, H. Simonnet, W. Stasiw (5) en 1950, ont signalé que le duodénum isolé de cheval se contracte sous l'influence de l'adrénaline. Cette action est donc opposée à celle observée chez le chat.

Ayant en vue l'étude pharmacologique, par recoupements de tests, des effets excitant et inhibiteur de l'adrénaline, nous avons tenté d'appliquer la technique de Magnus au duodénum de cheval. Des bandes (5 × 2 cm) des couches musculaires, soit longitudinales soit circulaires du duodénum de cheval ont été préparées 1 à 3 h après le prélèvement de l'intestin effectué à l'abattoir sur des chevaux abattus au pistolet, saignés et dépouillés. Les préparations étaient montées par couple dans un même bain de liquide de Tyrode de 100 cm³ à 38° C et reliées à un double myographe, conçu spécialement.

Les graphiques des contractions spontanées (obtenus à partir de 40 chevaux) se situent entre deux types limites représentés sur les figures 1 et 2 : absence de mouvements spontanés (*fig.* 1), mouvements amples (*fig.* 2). Les préparations de muscles circulaires présentent des contractions spontanées relativement plus faibles que celles des muscles longitudinaux. Ces diverses irrégularités peuvent être attribuées, d'une part à la faible épaisseur des couches musculaires et de leur liaison très étroite entraînant des lésions au cours de l'opération, et aux différences de répartition morpho-

---

(1) Avec la collaboration technique de Mlle Cl. du Gardin.

(2) *Pflüg. Arch.*, 102, 1904, p. 349.

(3) *Quart. J. Exptl. physiol.*, 8, 1914, p. 275.

(4) *C. R. Soc. Biol.*, 141, 1947, p. 167.

(5) *J. Physiol.*, 42, 1950, p. 630.

logique et d'élimination des éléments nerveux, dont le contrôle histologique nous reste à faire; d'autre part à des variations inhérentes aux animaux : sexe, âge, état de nutrition, présence de parasites intestinaux, facteurs que nous n'avons pas pu suffisamment contrôler. Evans ([6]) a constaté des irrégularités semblables sur des préparations de jejunum de chat dont la structure permet la séparation des différentes couches musculaires sans lésions notables.

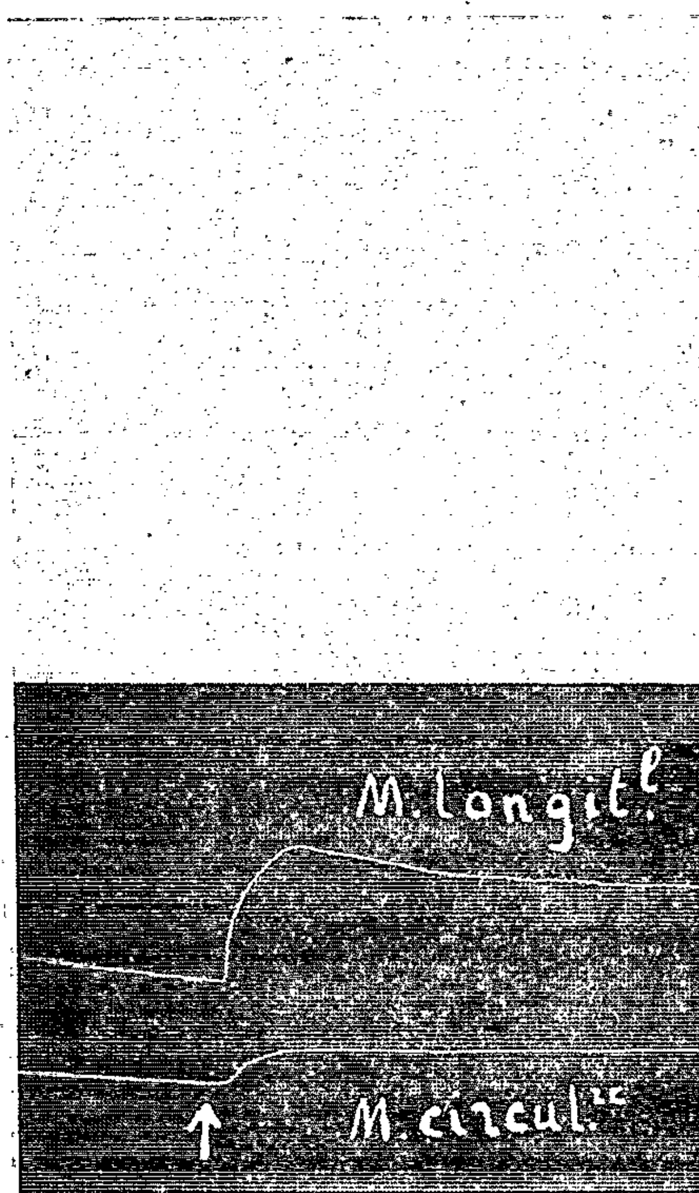


Fig. 1. — Effet de l'acétylcholine.

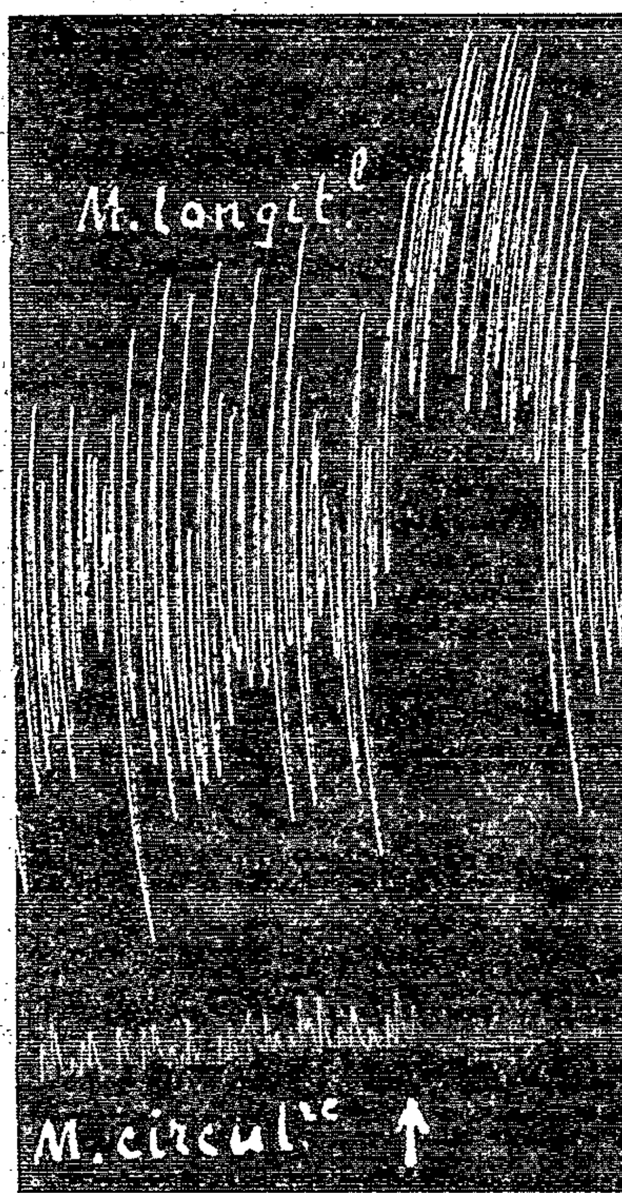


Fig. 2. — Effet de l'adrénaline.

La capacité de réponse aux substances pharmacologiques des préparations de muscles longitudinaux et circulaires est d'autant plus importante que les contractions spontanées sont plus amples; cependant même dans le cas d'absence de mouvements spontanés, les effets des agents pharmacologiques sont souvent décelables (*fig.* 1).

En ce qui concerne l'action de l'adrénaline et de l'acétylcholine sur ce matériel réactif ainsi défini, (représentant environ deux tiers des préparations essayées), les résultats sont les suivants : 1° Le seuil d'action est élevé, de l'ordre de 1.10^{-7} à 1.10^{-6}; 2° Les préparations longitudinales et circulaires, sans exception, sont stimulées par l'acétylcholine; 3° Les

([6]) D. H. L. Evans et H. O. Schild, *J. Physiol.*, 119, 1953, p. 376.

préparations longitudinales, sans exception, sont stimulées par l'adrénaline; 4° Un tiers seulement des préparations de muscles circulaires sont stimulées par l'adrénaline, deux tiers sont inhibées par l'adrénaline; 5° La nor-adrénaline essayée sur une seule série d'animaux a donné des résultats semblables à l'adrénaline, mais le nombre et la variété des expériences sont insuffisants pour conclure actuellement.

Nos expériences montrent qu'il y a dualité dans la réponse à l'adrénaline des muscles circulaires isolés du duodénum de cheval et que dans ce même organe, suivant les animaux, des éléments de morphologie et fonctions semblables peuvent réagir, *in vitro*, de manière opposée à un même médiateur chimique : l'adrénaline.

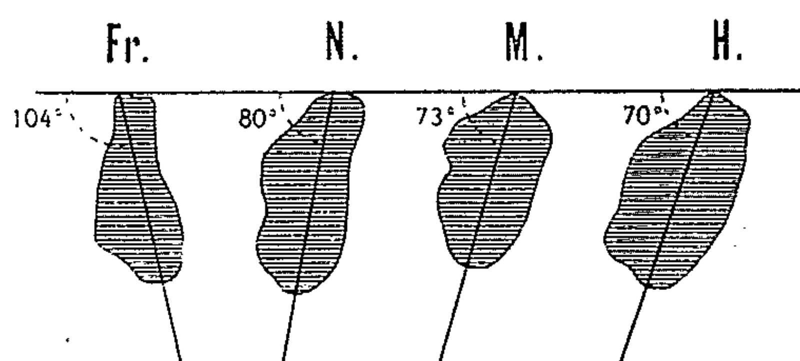
PALÉONTOLOGIE HUMAINE. — *La mandibule humaine pré-moustérienne de Montmaurin*. Note de M. **Henri Vallois**, présentée par M. Louis Fage.

Datant de l'interglaciaire Riss-Wurm, cette mandibule a le type général des mandibules néandertaliennes, mais avec certains caractères qui la rapprochent de celle de l'Homme de Mauer. Plus petite et néanmoins plus robuste que celles des Néandertaliens vrais, elle appartient sans doute au type pré-néandertalien.

La mandibule qui fait l'objet de cette Note a été découverte en 1949 par M. R. Cammas dans la partie inférieure d'une galerie verticale du système des grottes de Montmaurin (Haute-Garonne). Le remplissage de cette galerie comprenait une faune chaude, avec une industrie de type pré-moustérien. La situation profonde de la mandibule et son extrême fossilisation (densité : 2,68) ne laissent aucun doute sur sa contemporanéité avec cet ensemble et son attribution à la période Riss-Wurm. Elle est donc antérieure aux Néandertaliens classiques et c'est la plus ancienne pièce de cette nature connue pour la France. En Europe même, la seule mâchoire inférieure plus ancienne est celle de Mauer.

En excellent état, cette mandibule est moins volumineuse que celles de la plupart des Hommes actuels ou fossiles, mais elle frappe d'emblée par sa robustesse et la forme fuyante de la symphyse avec absence complète de menton. La branche horizontale a ses deux bords sensiblement parallèles. Extrêmement épaisse, elle a un indice de robustesse (58,6) identique à celui de la mâchoire de Mauer et supérieur à celui de presque tous les Néandertaliens. La face externe est fortement renflée en arrière du trou mentonnier. Le bord inférieur, très large, offre un tubercule marginal postérieur bien marqué. Sur la face interne. la portion sus-jacente à la ligne mylo-hyoïdienne est comme soulevée, sans trace de fosse sub-linguale. Le trou mentonnier est dédoublé, caractère très fréquent chez l'Homme de Néandertal, où il s'observe dans une proportion de 62,5 %.

La symphyse a un aspect tout à fait primitif. L'angle de sa face antérieure avec le plan inférieur de l'os est de 105°. Celui de l'axe de la symphyse avec le même plan est de 101°: ces valeurs sont à peu près identiques à celles de la mâchoire de Mauer et supérieures à celles de la majorité des Néandertaliens. Comme sur la pièce de Mauer aussi, la face antérieure de la symphyse est fuyante et ne présente aucune saillie. La face postérieure



Angles de l'axe de la symphyse avec le plan alvéolaire chez : Fr, un Français; N, l'Homme de Néandertal; M, l'Homme de Montmaurin; H, l'Homme de Mauer; les coupes correspondent au milieu de la région mentonnière, la face antérieure est à droite.

commence par un planum très oblique en arrière et dont l'angle avec le plan alvéolaire n'est que de 33°. Un volumineux torus le continue, puis vient une zone largement déprimée au milieu de laquelle une saillie oblongue représente les apophyses géni. Creusées en totalité sur le bord inférieur de l'os, les empreintes digastriques se prolongent en dehors jusqu'au-dessous des premières molaires. Toutes ces dispositions témoignent d'une structure qui s'apparente tantôt à celle de l'Homme de Néandertal, tantôt à celle de Mauer, mais plus souvent à cette dernière.

Les branches montantes sont moins larges que chez l'Homme de Mauer, mais autant que chez celui de Néandertal et, comme chez l'un et l'autre, leur indice (64,7) dépasse celui des Hommes actuels. L'angle mandibulaire a la forme typique de ces Hommes fossiles : il ne décrit pas une coudure brusque mais une courbe régulièrement arrondie et son ouverture, 110°, est faible. Les deux faces de la branche présentent de fortes saillies : un *torus obliquus* sur la face externe et, sur la face interne, un puissant *torus triangularis* dont la partie inférieure se continue avec le bourrelet alvéolaire. La gouttière mylo-hyoïdienne est partiellement transformée en canal. Tous ces caractères rappellent surtout l'Homme de Néandertal. Les condyles sont plus longs et plus larges que chez les Hommes actuels et l'angle de leur grand axe avec le plan frontal n'est que de 16°,5. Les surfaces articulaires regardent en haut et sont ovales, comme chez l'Homme de Mauer, non aplaties comme chez celui de Néandertal. Comme chez l'un et l'autre, le condyle se projette fortement en dehors. L'échancrure sigmoïde est moins effacée que chez l'Homme de Mauer, mais plus que chez les Néandertaliens.

Les arcades alvéolaires sont nettement divergentes. Seules dents présentes, les molaires offrent un ensemble remarquable de caractères archaïques. La seconde est un peu moins grande que la première, mais la troisième est la plus longue de toutes et son module atteint le chiffre exceptionnel de 106. Le diamètre mésio-distal, sur toutes les trois, est nettement supérieur au diamètre vestibulo-lingual. Il n'y a pas de cingulum, mais les tubercules sont, aux trois dents, disposés suivant le type dryopithèque et il existe un hypoconulide ainsi qu'un *tuberculum sextum*. Quelques ridules sont présentes, sur M^3 particulièrement. Les cavités pulpaires marquent un certain degré de taurodontisme.

La mandibule de Montmaurin offre ainsi un ensemble de caractères qui la placent à côté de l'Homme de Néandertal et de l'Homme de Mauer. Par sa forme générale, elle ressemble plus au premier, mais un certain nombre de dispositions sont plus près du second. L'examen de la denture confirme sa morphologie primitive.

Dans une précédente Note [1], j'ai montré que deux types humains avaient coexisté dans la période antérieure au Wurmien : le Prénéandertalien et le Présapiens. On ne connaissait jusqu'ici la mandibule ni de l'un ni de l'autre. Par ses caractères généraux, la pièce de Montmaurin paraît avoir appartenu au premier. Elle nous apprend que celui-ci, s'il était moins spécialisé que les Néandertaliens proprement dits par l'architecture de son crâne, était, par sa mandibule, nettement plus archaïque.

ZOOLOGIE. — *Sur l'utilisation des caractères biologiques et éthologiques dans la systématique des Chondracanthidiens (Crustacés Copépodes), à propos de la nouvelle famille des* Echiurophilidæ. Note de M. **Claude Delamare-Deboutteville** et Mme **Lidia Nunes-Ruivo**, présentée par M. Louis Fage.

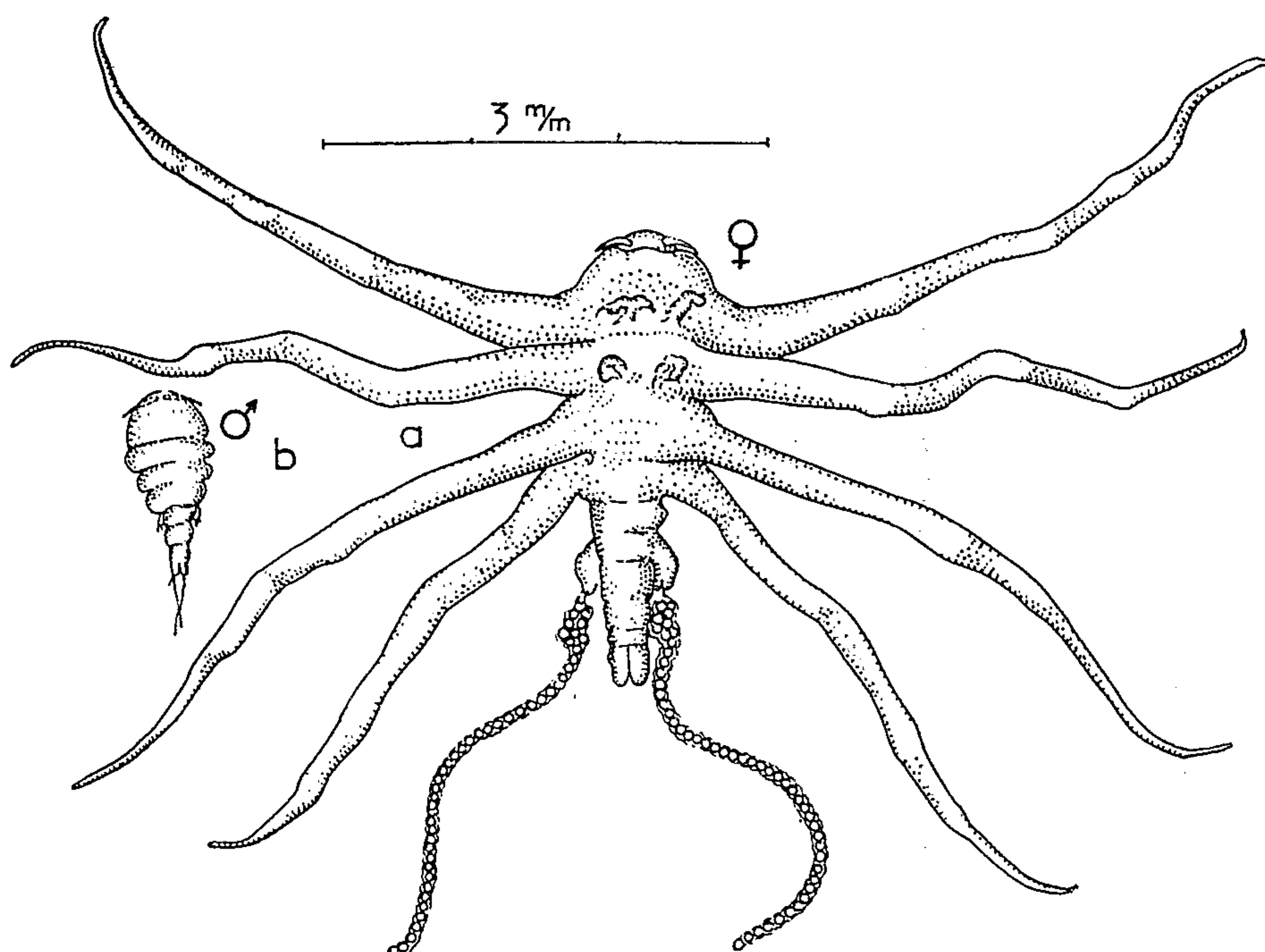
La découverte d'une forme nouvelle, très originale, *Echiurophilus Fizei* n.g.n.sp., dans le tube digestif d'un Echiuride, *Thalassema inansense* Ikeda, de la région de Nhatrang au Vietnam, nous incite à soulever divers problèmes généraux concernant la systématique des Copépodes parasites.

Cette forme est caractérisée ainsi : Chondracanthidien possédant à l'état femelle adulte, quatre longues expansions latérales de chaque côté, deux paires de pattes biramées, et des cordons ovigères unisériés (*fig.* 1). Les antennes II portent des poils aplatis et dentés à l'apex. Mandibules et maxilles I réduites. Maxilles II et maxillipèdes falciformes. Mâle cyclopoïde, de petite taille, avec segments du corps individualisés; 5 paires de pattes, les 4 premières biramées, la dernière uniramée. Nous en faisons le type d'une famille nouvelle : les *Echiurophilidæ*.

---

[1] *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 949.

Le genre *Echiurophilus* est bien isolé par les caractères de son habitus, de ses antennes II, la structure de ses pattes et cordons ovigères. Il se rattache au grand ensemble des Lichomolgiformes dont nous ne sommes plus bien assurés de l'homogénéité phylétique. Il se place dans le complexe des formes à rattacher à l'arbre des *Chondracanthoidea* qui déborde singulièrement les anciens *Chondracanthidæ*, essentiellement parasites des Poissons.



Echiurophilus Fizei n. g. n. sp., aspect ventral de la femelle et dorsal du mâle.

Ayant eu l'occasion d'étudier un bon nombre de types de Chondracanthidiens, nous pensons qu'il n'est pas inutile d'examiner non point seulement les détails morphologiques qui servent de base à la classification mais encore les modalités biologiques caractérisant les grands ensembles, modalités qui nous paraissent présenter le plus grand intérêt. La biologie des Copépodes parasites, leur éthologie, nous semblent devoir être pris en considération pour leur classification au même titre que la morphologie.

C'est l'éthologie qui, dans les groupes parasites, détermine la différenciation portant tout d'abord sur la biologie de la croissance, sur les modifications survenant au cours du développement, sur la modalité sexuelle, avant d'altérer la morphologie de l'adulte. Les altérations de l'aspect de l'adulte peuvent être très profondes, particulièrement chez les femelles, et exagérer considérablement la réelle diversification systématique, de telle sorte qu'il sera parfois difficile de retracer le chemin phylétiquement parcouru.

Dans les Lichomolgiformes la diversification des groupes parasites s'est faite successivement, par dérivation à partir d'un grand tronc commun à caractères morphologiques parfois labiles mais à tendances originelles très nettes vers l'épibiose et le commensalisme. C'est cette tendance originelle qui est le promoteur de l'évolution du groupe. En tenant compte des liaisons biologiques actuellement réalisées on dépiste, en une certaine mesure, des inclinations anciennes, faisant œuvre systématique au même titre que par l'examen de structures statiques.

La morphologie seule serait totalement inadéquate du point de vue systématique si l'on ne pouvait être éclairés, dans nos interprétations, par les données biologiques et une bonne connaissance des modalités du développement. L'altération des appendices à l'état adulte, leurs modifications au cours du développement, la disparition de certains d'entre eux (par exemple les maxillipèdes dans le groupe non naturel des *Clausiidæ*) (1), la convergence de certaines déformations chez les adultes dont la proximité systématique est douteuse (*Splanchnotrophidæ* et *Echiurophilidæ*) sont autant de raisons pour ne pas baser nos cadres systématiques sur la seule morphologie.

Selon nous les familles suivantes constituent les formes spécialisées de l'ensemble des Chondracanthidiens : *Staurosomidæ* dans la cavité générale des Anémones de Mer; *Echiurophilidæ* dans le tube digestif des Echiurides; *Splanchnotrophidæ* dans la cavité générale des Mollusques Nudibranches; *Philichthyidæ* dans les canaux muqueux et les canaux de la ligne latérale des Poissons; *Pharodinæ*, *Chondracanthinæ* et *Lernentominæ* dans la cavité branchiale des Poissons (2).

La série des formes parasites d'Invertébrés présente des différenciations biologiques analogues à celles que l'on observe chez les formes parasites de Vertébrés.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Rôle de l'organe Y dans le déterminisme de la mue de* Carcinides (Carcinus) moenas *L.* (*Crustacés Décapodes*); *Expériences d'implantation.* Note de M. **Guy Échalier**, présentée par M. Louis Fage.

Des *Carcinus* ont vécu un an sans muer après ablation élective de leurs organes Y. Des expériences d'implantation d'organes Y ont permis d'obtenir à nouveau une mue chez des animaux rendus « permanents » par l'ablation antérieure de leurs glandes propres.

J'ai précédemment signalé (1) que l'ablation élective bilatérale de

(1) Th. Monod et R. Ph. Dollfus, *Ann. Parasit. hum. comp.*, 10, 1932, p. 2.
(2) C. Delamare-Deboutteville, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 117.

(1) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 523.

l'organe Y chez le Crabe *Carcinides* (*Carcinus*) *moenas* L., lorsqu'elle est réalisée assez précocement dans une intermue, provoque une sorte de « blocage » physiologique des animaux, qui s'établit au stade d'équilibre de cette même intermue [désigné stade C_4 dans le système de notation de Drach (²)]. Cinq mois après l'intervention, ce qui correspond à une période double de la durée moyenne d'une intermue des témoins, les animaux opérés ne montraient aucun signe de préparation à la mue; ceci laissait espérer un arrêt définitif dans le déroulement normal des mues.

Cette hypothèse est aujourd'hui largement confirmée par l'observation d'un certain nombre d'animaux, appartenant à ces mêmes séries expérimentales, maintenus en élevage sans muer, jusqu'à un an après l'opération :

Ainsi 25 *Carcinus* privés d'organes Y (des deux sexes et d'une largeur inférieure à 2 cm) et 10 témoins (de même taille au départ) virent continuer leur élevage au-delà du cinquième mois ; régulièrement nourris, en eau courante, et dans des compartiments individuels.

Alors que les témoins devaient, pendant cette année, muer assez régulièrement 4 ou 5 fois, et ainsi plus que doubler leurs dimensions, les animaux privés d'organes Y restèrent « bloqués » au stade C_4 de l'intermue originelle, jusqu'à la date de leur mort qui intervint pour la plupart vers le dixième mois ; les survivants furent sacrifiés et fixés à la date anniversaire de leur opération.

A signaler le cas significatif d'un opéré, intentionnellement choisi au cinquième mois dans le faible pourcentage des animaux qui avaient alors évolué depuis l'opération et que je considérais comme incorrectement opérés ; cet animal se comporta ultérieurement comme un témoin.

Cette expérience de longue durée, si on la rapporte à la vie moyenne d'un crabe, permet de conclure qu'un *Carcinus* privé d'organe Y s'arrête définitivement au stade C_4 d'intermue qui marque l'achèvement du squelette tégumentaire et ne montre plus aucun indice de préparation à une mue.

Il importait, dès lors, d'essayer d'obtenir, par des implantations d'organes Y, le rétablissement du rythme normal de mues chez des animaux ainsi rendus « permanents » par ablation de leurs organes propres. J'ai pu obtenir quelques résultats positifs, et ceci constitue l'objet principal de la présente Note :

Un nombre important de *Carcinus* (2 à 3 cm de largeur) furent, au début de l'été, privés chirurgicalement d'organes Y. Deux mois plus tard, leurs témoins avaient tous mué. La constatation, au contraire, chez tous les opérés, d'un blocage en stade C_4, était, à cette date, un bon critère physiologique de la qualité des opérations d'ablation.

Sur ces animaux « permanents », on réalisa alors l'implantation de trois ou quatre paires d'organes Y prélevés sur des sujets frais et à des stades fin C_4 et D_1 (c'est-à-dire à une période où, d'après les expériences d'ablation, l'organe Y peut être supposé actif).

(²) *Ann. Inst. Océan. Monaco*, **19**, 1939, p. 103-391.

Deux techniques distinctes d'implantation furent utilisées : l'une d'elles, implantation à la micropipette, qui, seule, devait donner des résultats positifs, fut malheureusement trop vite abandonnée en raison de la grande mortalité qu'elle entrainait; l'autre, implantation à la pince, qui consistait à déposer les greffons dans les loges musculaires de la face ventrale du céphalothorax, amena une lente nécrose, sans doute septique, de ces masses musculaires, et resta sans effet.

Des six animaux qui survécurent à une implantation d'organes Y, pratiquée à la micropipette à travers la membrane articulaire de la base d'une patte, deux reprirent incontestablement le déroulement habituel de leur cycle d'intermue, et muèrent correctement 40 jours environ après l'intervention.

L'examen histologique ([3]) de ces deux sujets montra que l'ablation antérieure des organes propres avait été correcte et totale, et surtout permit de constater, après deux mois, la bonne installation, dans les loges musculaires de la base des pattes, de masses importantes de tissu glandulaire en parfait état : l'aspect cytologique des cordons cellulaires paraît identique à celui de l'organe Y *in situ*; aucune réaction inflammatoire n'enserre le greffon dont l'irrigation devait être satisfaisante.

Les conditions de sécurité rigoureuses ([4]) de ces expériences (délais d'intervention; vérification antérieure d'un blocage net en stade d'équilibre C_4), jointes à la constatation du parfait état des greffons, me permettent de considérer ce résultat comme acquis.

Ainsi l'ablation bilatérale et, après un certain délai, la réimplantation d'organes Y, permettent d'obtenir, chez *Carcinus*, l'arrêt puis la reprise du déroulement du cycle de mue. Ceci confirme le rôle positif joué par l'organe Y dans le déclenchement de la mue des Crustacés Décapodes.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Isolement de la β-lipo-euglobuline du sérum sanguin.* Note de M. **Robert Vargues** et de M[lles] **Josiane Darmon** et **Yvette Kaziz** présentée par M. Jacques Tréfouël.

Jusqu'à présent, on n'a pu isoler facilement les lipo-protéines sériques. Cependant, par une technique très simple, basée sur la précipitation des euglobulines à pH 5,6, en présence de phénol, on obtient une β-lipo-euglobuline. Un volume de 1 cm^3 de sérum humain normal fournit 10 mg de cette protéine, qui porte 3 mg de lipides (dont 1 mg de cholestérol et 1 mg de phospholipides).

([3]) Gabe a réalisé ces contrôles histologiques.

([4]) L'année précédente, j'avais réimplanté quelques animaux, à la micropipette, mais dans la journée même de leur opération d'ablation; deux d'entre eux avaient également continué d'évoluer, mais je n'avais à leur sujet ni les contrôles histologiques, ni les possibilités de contrôle physiologique dont je dispose ici.

Un certain nombre de lipo-protéines ont été isolées du sérum sanguin. Dès 1927, M. Machebœuf ([1]) obtenait un « cénapse acido-précipitable » au moyen du relargage par les sels neutres. En 1941 Blix ([2]) isole électrophorétiquement la β-globuline riche en lipides. Puis Oncley ([3]) prépare cette β-globuline en utilisant les méthodes de Cohn. Enfin, l'un de nous avec Sandor ([4]) isole une lipo-protéine par précipitations iso-électriques successives. Cependant ces techniques de préparation ne sont pas simples; de plus elles n'excluent pas toujours une possibilité de modifications des complexes lipo-protidiques naturels. Mais il faut noter que dans la plupart des cas, les auteurs ont reconnu la nature euglobulinique de ces complexes sériques.

C'est en étudiant les euglobulines du sérum selon les principes de G. Sandor, que nous avons mis au point une technique très simple de préparation de la β-lipo-euglobuline.

Technique de préparation. — A un volume de 100 cm³ d'eau distillée on ajoute 1 g de phénol. Après dissolution du phénol, on verse dans cette eau phénolée 10 cm³ de sérum humain. Un léger précipité se produit. Le pH de cette solution est de 7,4. On amène ce pH aux environs de 5,6 par addition de 7 cm³ d'acide chlorhydrique N/20. Le précipité s'accroît considérablement. On place alors l'éprouvette à la glacière pendant plusieurs heures pour permettre la décantation du précipité. On enlève le liquide surnageant, et on le remplace par de l'eau distillée refroidie. On laisse une deuxième fois le précipité se rassembler au fond de l'éprouvette. Le surnageant est de nouveau écarté et le précipité lavé avec de l'eau distillée. Après trois lavages à l'eau distillée, on recueille le précipité par centrifugation, et on le dissout dans de l'eau physiologique bicarbonatée. Une dernière centrifugation élimine une très faible quantité de protéine insoluble dans l'eau physiologique.

Cette préparation brute est assez homogène à l'électrophorèse. On peut pousser la purification en reprécipitant la protéine dans l'eau à pH 5,6.

Propriétés de la globuline isolée par précipitation en présence de phénol. — La protéine mise en solution dans l'eau physiologique a un aspect brunâtre et opalescent. Elle est insoluble dans l'eau, le minimum de solubilité se situe à un pH égal à 5,6. A l'électrophorèse, la protéine donne une bande qui correspond aux β-globulines.

([1]) *Thèse Sciences*, Paris, 1928.

([2]) G. Blix, A. Tiselius et H. Svensson, *J. Biol. Chem.*, 137, 1941, p. 485.

([3]) J. L. Oncley, F. R. N. Gurd et M. Melin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 458.

([4]) R. Vargues et G. Sandor, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1146.

Cette protéine est riche en lipides liés. La teneur en graisse est de l'ordre de 30 %. Les rapports cholestérol-lipides, et phospholipides/lipides sont voisins de 1/3. Sur le papier d'électrophorèse, les lipides liés migrent en arrière de la protéine.

Les résultats quantitatifs de l'extraction de la protéine se révèlent très constants pour les sérums normaux. Sur 20 sérums normaux, nous avons trouvé les chiffres moyens suivants : par centimètre cube de sérum, on obtient 10 mg de protéine, 3 mg de lipides totaux dont 1 mg de cholestérol et 1 mg de phospholipides. Par conséquent, la protéine contient les 2/3 du cholestérol sanguin total et environ les 3/5 des lipides totaux sériques.

La quantité de protéine précipitable selon notre méthode varie au cours de certaines maladies. Elle augmente dans la néphrose, et diminue dans la cirrhose. Le sang du cordon ombilical contient seulement 6 mg de cette protéine au centimètre cube.

Par conséquent, par précipitation à pH 5,6 en présence de phénol, on isole une β-lipo-euglobuline.

Étude du sérum débarrassé de cette protéine. — Après décantation du précipité, le liquide surnageant correspond à une dilution sérique phénolée à 1 % et privée de la β-lipo-euglobuline. L'étude électrophorétique de ce surnageant montre qu'il contient les éléments normaux du sérum sanguin sous leur forme normale; seule la bande des β-globulines fait presque défaut; les bandes des α- et des γ-globulines et celle de l'albumine sont inchangées.

L'étude chimique du surnageant indique que pour un volume correspondant à 1 cm^3 de sérum, il existe 45 mg de protéine et 2 mg de lipides. La teneur en cholestérol de ce surnageant est faible. Cette raréfaction des lipides sériques se trouve encore exprimée par le lipidogramme électrophorétique.

Par conséquent, ce liquide surnageant montre que le phénol à la concentration de 1 % n'a pas dénaturé les constituants sériques et que la précipitation de la β-lipo-euglobuline a appauvri le sérum en lipides.

En conclusion. — Il est possible, par simple dilution sérique en eau phénolée à 1 % de précipiter à pH 5,6 une lipo-protéine qui a les caractères d'une β-lipo-euglobuline. Cette précipitation semble quantitative, et varie avec l'état physiologique ou pathologique du sujet qui fournit le sérum. Les premières observations faites sur le sérum phénolé ne font pas apparaître de dénaturation manifeste dans la technique de préparation de cette β-lipo-euglobuline.

PHARMACOLOGIE. — *Constitution chimique et activité anesthésique locale.* Note de MM. **René Giudicelli**, **Pierre Chabrier** et **Henry Najer**, transmise par M. Marcel Delépine.

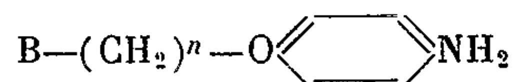
Poursuivant leurs recherches sur les dérivés carbamoylés, les auteurs décrivent une nouvelle classe d'anesthésiques locaux dont deux termes sont 30 à 40 fois plus actifs que la cocaïne.

Continuant l'étude des dérivés carbamoylés ([1]) d'un certain nombre d'amines, nous avons examiné les propriétés anesthésiques locales des chlorhydrates de divers para-aminoalkoxy-carbanilates d'alcoyle ou d'aralcoyle répondant à la formule générale :

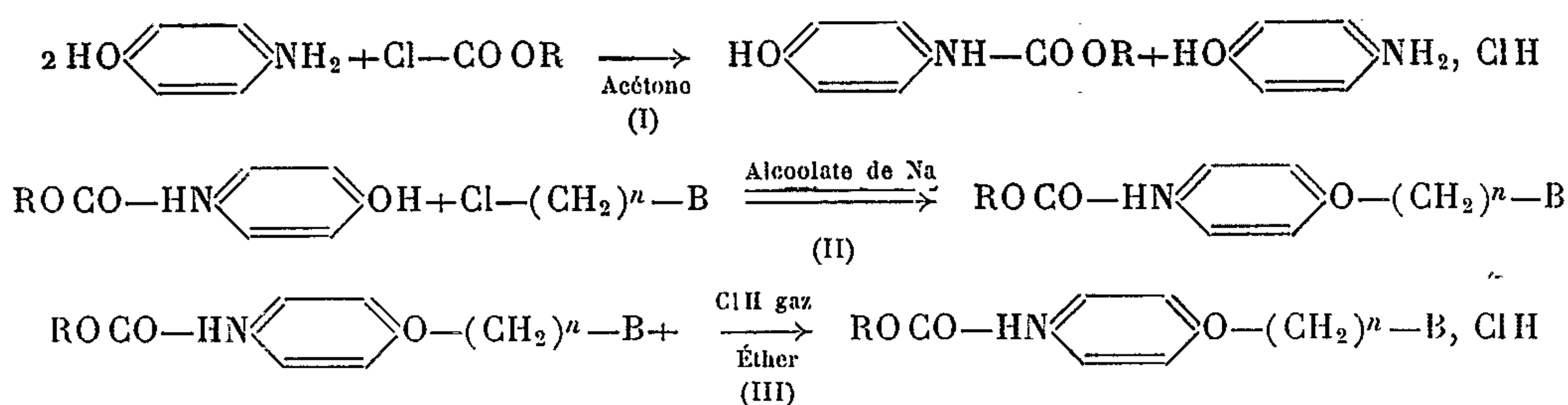


B étant un reste diéthylamino, morpholino ou pipéridino et N = 2 ou 3.

Ces composés peuvent être considérés comme les dérivés carbamoylés des amines de formule générale :



La synthèse des carbanilates considérés se fait en trois étapes :



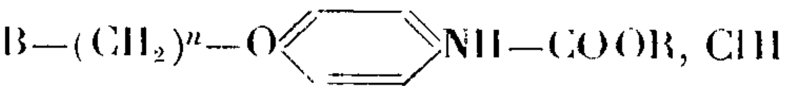
Le tableau ci-contre indique, pour chacun des composés nouveaux préparés, le point de fusion ; la toxicité (DL 50 ou dose léthale 50 %) par voie intraveineuse ; l'activité anesthésique locale de surface mesurée par la méthode de Régnier ([2]) et exprimée comparativement à celle du chlorhydrate de cocaïne considérée comme étant égale à 1. Ce tableau mentionne, également, l'activité par rapport au même étalon et la DL 50 du chlorhydrate du para-aminobenzoate de diéthylaminoéthyle* et du chlorhydrate du diéthylaminoéthylamide de l'acide quinoléine-2-butoxy-4-carboxylique**.

([1]) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1440.

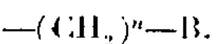
([2]) *Comptes rendus*, 177, 1923, p. 558 et Thèse Doctorat Médecine, Paris, 1929.

* Chlorhydrate de procaïne.

** Chlorhydrate de cinchocaïne.



$B-(CH_2)^n-O-C_6H_4-NH-COOR, ClH$



	$-(CH_2)^n-B$.											
	$B = -N(C_2H_5)_2$ ($n = 2$).			$B = -N\langle\rangle O$ ($n = 2$).			$B = -N\langle\rangle O$ ($n = 3$).			$B = -N\langle\rangle$ ($n = 2$).		
R.	F (*).	DL 50 (**) souris.	Activité.	F (*).	DL 50 (**) souris.	Activité.	F (*).	DL 50 (**) souris.	Activité.	F (*).	DL 50 (**) souris.	Activité.
C_2H_5—	151-152	0,07	0,06	174	0,27	<0,05	220	0,15	0,10	182	0,039	0,20
C_3H_7—	154-155	0,055	0,5	178	0,145	0,10	219	0,10	0,10	—	—	—
C_4H_9—	162-163	0,055	2	146	0,07	1,5	204	0,092	1,5 à 2	146-147	0,035	2
C_4H_9—(iso)	155	0,063	1	175	0,12	1	—	—	—	—	—	—
C_5H_{11}—	146	0,045	2,5	145	0,063	2,5	190	0,072	4	144	0,035	4
C_6H_{13}—	148	0,05	4	147	0,053	5,5	186	0,06	6	160	0,035	5
C_7H_{15}	132	0,042	8	153	0,047	30 à 40	—	—	—	157	0,03	5,5
C_8H_{17}	135	0,043	6.5	155	0,052	30	—	—	—	159	0,03	5
$C_{10}H_{21}$	110	0,075	<0,10	159	0,127	0,20	—	—	—	143	0,037	<0,10
$C_{14}H_{29}$	117	0,095	<0,10	—	—	—	—	—	—	144	Insoluble	Insoluble
$C_6H_5-CH_2$—	196	0,052	1,5	190	0,115	1	222	Solubilité insuffisante	1,5	182	0,06	2
$C_6H_5-CH_2-CH_2$—	123	0,052	2	—	—	—	—	—	—	178	0,06	2

Produits de référence.	DL 50 (**) souris.	Activité.
Chlorhydrate de cocaïne	0,02	1
» de procaïne	0,10	0,10
» de cinchocaïne	0,01	15

(*) Point de fusion (en °C) instantanée pris au bloc Maquenne.

(**) Déterminée, chez la Souris blanche, par la méthode de **Kaërber et Bekrens**, et exprimée en gramme par kilogramme.

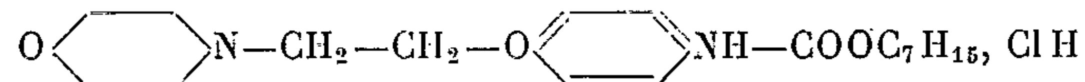
Ce tableau montre :

a. l'intérêt du groupement carbamoylé —NH—COOR qui, ici encore, influe de façon variable sur l'activité en fonction de la nature deR : lorsque ce radical est aliphatique, l'activité anesthésique augmente au fur et à mesure que le nombre d'atomes de carbone s'élève, elle passe par un maximum pour $R = C_7H_{15}$ puis diminue de plus en plus rapidement lorsque le nombre d'atomes de carbone continue à croître.

b. l'évolution de la toxicité dans le même sens que l'activité en fonction de R; toutefois, l'activité croît et décroît beaucoup plus rapidement que la toxicité, ce qui confère aux composés les plus actifs l'index thérapeutique le plus favorable.

c. l'influence remarquable des radicaux morpholinoéthyl et morpholinopropyl qui, plus que les groupements diéthylaminoéthyl et pipéridinoéthyl, favorisent l'activité anesthésique locale lorsque R possède 6, 7 ou 8 atomes de carbone tout en réduisant la toxicité.

Le chlorhydrate de para-morpholino-éthoxy-carbanilate d'heptyle



possède une activité anesthésique locale de surface 30 à 40 fois plus élevée que celle du chlorhydrate de cocaïne et 2 fois plus puissante que celle du chlorhydrate de cinchocaïne tout en étant moins toxique que ces deux substances.

A 15 h 35 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

Sur la proposition du Comité National d'Astronomie, sont désignés pour faire partie de la délégation française à l'Assemblée générale que l'**Union astronomique internationale** doit tenir à Dublin, du 29 août au 5 septembre 1955,

comme délégués munis de pouvoirs spéciaux :

MM. **André Danjon**, Membre de l'Académie, **Fernand Baldet**, délégué au Comité financier, **Paul Couderc**, représentant au Comité de nomination,

comme délégués techniques :

MM. **Gaston Fayet**, **Pierre Lejay**, **Jules Baillaud**, **André Couder**, Membres de l'Académie ; **Alexandre Dauvillier**, Correspondant ; **Jean Dufay**, **Pierre**

LACROUTE, PIERRE SÉMIROT, CHARLES FEHRENBACH, ÉMILE PALOQUE, GEORGES MEYER, JEAN RÖSCH, PIERRE TARDI, DANIEL CHALONGE, LUCIEN D'AZAMBUJA, PAUL MULLER, ANDRÉ LALLEMAND, NICOLAS STOYKO ;

comme délégués techniques adjoints :

M. DANIEL BARBIER, Mlle RENÉE CANAVAGGIA, Mme CAMILLE FLAMMARION, MM. VLADIMIR KOURGANOFF, JEAN DELHAYE, JEAN-FRANÇOIS DENISSE, CHARLES BERTAUD, MARIUS LAFFINEUR, ROBERT JONKHEERE, Mme LUCIEN D'AZAMBUJA, MM. EVRY SCHATZMAN, JACQUES LÉVY, ANDRÉ GOUGENHEIM, Mme LOUIS HERMAN, Mlle MARIE BLOCH, MM. BERNARD DECAUX, JEAN-CLAUDE PECKER, FRANÇOIS LENOUVEL, ROGER BOUIGUE, JOSEPH BIGAY, JUNIOR GAUZIT, ANDRÉ PATRY, GEORGES COURTÈS, HENRI CAMICHEL, Mlle LUCIENNE DIVAN, MM. THÉO WEIMER, GEORGES GUIGAY, ALFRED SCHMIDT, MICHEL TRELLIS, Mme HONORÉ LAUGIER, MM. AUDOUIN DOLLFUS, PAUL COUTEAU, Mme PIERRE DUBOIS, MM. HERVÉ FABRE, RAYMOND MICHARD, LOUIS ARBEY,

MM. ROGER PEYTURAUX, HENRI ANDRILLAT, BERNARD GUINOT, MAURICE DUCHÈNE, FERNAND NAHON, Mme ANDRÉ DUFLOT, Mlle MARGUERITE CHOPINET, M. PIERRE COUPIAC, Mme LUCIEN MARTEL, M. ROGER CAYREL, Mmes ROGER CAYREL, CHARLOTTE PECKER, M. ÉMILE-JACQUES BLUM.

La séance est levée à 15 h 50 m.

L. B.

ERRATA.

(*Comptes rendus* du 31 janvier 1955.)

Note présentée le même jour, de MM. *Jean Racadot* et *Jacques Frédéric*, Formation de cellules épithélioïdes et géantes en culture de tissus sous l'influence d'un polysaccharide extrait de bacilles tuberculeux :

Page 563, 2e ligne du titre, *au lieu de* polysaccharide, *lire* lipopolysaccharide.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE MARS 1955.

Cours de géométrie infinitésimale, par GASTON JULIA. Deuxième édition entièrement refondue. Quatrième fascicule. *Cinématique et géométrie cinématique*. Deuxième partie. *Étude approfondie du mouvement d'un corps solide*. Paris, Gauthier-Villars, 1955 ; 1 fasc. 25 cm.

Un prestidigitateur célèbre chef de service d'électrothérapie au XVIIIe *siècle : Ledru*, dit *Comus* (1731-1807), par JEAN TORLAIS, in *Histoire de la médecine*. Paris, février 1955 ; 1 fasc. 23,5 cm.

Comptes rendus du Comité national français de géodésie et géophysique. Années 1952 et 1953, par ANDRÉ GOUGENHEIM. Paris, Au Secrétariat général du Comité français, s. d. ; 2 vol. 24 cm.

Annales de l'Institut national de la Recherche scientifique. Série C. Numéro hors série, *Annales des épiphyties*. *Colloque* sur l'acoustique des Orthoptères, Jouy-en-Josas (5-8 avril 1954). Paris, Institut national de la recherche agronomique, 1955 ; 1 vol. 24,5 cm (présenté par M. P.-P. Grassé).

Mémorial des sciences mathématiques. Fasc. 128. *La sommation des séries divergentes*, par MARC ZAMANSKY. Fasc. 129. *Intégration des équations aux dérivées partielles du second ordre par la méthode de Drach*, par GEORGES HEILBRONN. Paris, Gauthier-Villars, 1955; 2 fasc. 25 cm.

Collection de logique mathématique. VII. Série A. *Deux esquisses de logique*, par J. Barkley Rosser. Paris, Gauthier-Villars, et Louvain, E. Nauwelaerts, 1955; 1 fasc. 25 cm.

Plioceńska flora okolic Czorsztyna, par Wladyslaw Szafer, Warszawa, Wydawnictwa geologiczne, 1954; 1 vol. 30 cm.

Université de Paris. Les Conférences du Palais de la Découverte. Série A. N° 199. *Une méthode d'analyse objective des fonctions psychomotrices*, par C. Soula. — N° 200. *L'explication rationnelle du champ gravifique et du champ électromagnétique*, par J. Loiseau. — N° 201. *Une interprétation nouvelle de la mécanique ondulatoire est-elle possible?*, par Louis de Broglie. Série D. N° 33. *Aspects de la métrologie au* XVIIIe *siècle*, par Armand Machabey. — N° 34. *Centre de gravité et équivalence dynamique*, par le R. P. Costabel. 5 fasc. 18 cm.

Académie royale des sciences coloniales. *Mémoires* (nouvelle série). T. I. Fasc. 5 et dernier. *Le virus des Bashi*, par Paul Giroud et Jean Jadin. Bruxelles, 1955; 1 fasc. 24 cm.

Bio-bibliographie du professeur René Leriche, par Claire Laliberté. *Thèse*, Montréal, École des Bibliothécaires, 1953; 1 vol. polycopié 28 cm.

Un naturaliste autour du monde, par Roger Heim, in *Les savants et le monde*. Paris, Albin Michel, 1955; 1 vol. 20 cm.

Collection de logique mathématique. Série A. T. VIII. *Théorie métamathématique des idéaux*, par Abraham Robinson. Paris, Gauthier-Villars, et Louvain, E. Nauwelaerts, 1955; 1 vol. 25 cm.

Le frottement et l'usure des métaux. Les antifrictions, par Roger Cazaud. Préface de Jean Cournot. Paris, Dunod, 1955; 1 fasc. 24,5 cm.

Histoire abrégée des sciences mathématiques, par Maurice d'Ocagne. Ouvrage recueilli et achevé par René Dugas. Paris, Librairie Vuibert, 1955; 1 vol. 24 cm (présenté par M. L. de Broglie).

Dictionnaire des noms géographiques de la Pologne, de l'Ouest et du Nord, par Stanislaw Rospond. Vol. I et II. Varsovie, 1951; 2 vol. 25,5 cm.

Agra University. Silver Jubilee, 1952; 1 fasc. 24 cm × 18 cm.

Petite flore de l'Ouest africain, par Guy Roberty. Préface de Raoul Combes. Paris, Librairie Larose, 1954; 1 vol. 21 cm.

Documentation mathématique. Textes publiés sous la direction de Paul Belgodère. Fasc. 18-28. *Liste géographique des membres de la Société mathématique de France*, par Denise Lardeux. Fasc. 2-27. *Choix d'ouvrages mathématiques*, par Paul Belgodère, Madeleine Estève et Colette Martin. Paris, Secrétariat mathématique, 1955; 2 fasc. 27 cm.

Société chérifienne des Pétroles. *Carte géologique au 1/200000e du Rharb et Prérif occidental*, éditée à l'occasion du XIXe Congrès international de géologie 1952; 1 planche 133 cm × 82,5 cm.

Carte géologique provisoire des environs de Casablanca, à l'échelle de 1/200 000e, par Georges Lecointre et M. Gigout; 1 planche 79,5 cm × 50 cm.

Carte géologique régulière du Maroc au 1/100 000e. *Khemisset nord*, 1951, et *Meknès nord*, 1951; 2 planches 71,5 cm × 65,5 cm.

Id. — *St Yahya du Rharb*, 1951; *Petitjean*, 1950; *Fès-Ouest*, 1950; *Souk El Arba du Rharb*, 1950; *Ouezzane*, 1951; *Rabat*, 1950; 6 planches 100 cm × 64 cm, éditées par la Société chérifienne des Pétroles.



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU MERCREDI 13 AVRIL 1955.

PRÉSIDENCE DE M. ARMAND DE GRAMONT.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président**, annonce le décès, survenu à New York, le 10 avril, de M. **Pierre Teilhard de Chardin**, Membre non résidant. Il invite l'Académie à se recueillir en silence pendant quelques instants, en signe de deuil.

L'allocution nécrologique d'usage sera lue en l'une des prochaines séances par M. **Charles Jacob**.

HYDRAULIQUE. — *Étranglement optimum dans le cas d'une cheminée d'équilibre déversante*. Note (*) de M. **Léopold Escande**.

Détermination d'un abaque donnant, en fonction de la perte de charge p_0 et de la cote du seuil a, l'étranglement optimum ainsi que la pression maximum et le volume déversé correspondants.

Considérons une chambre d'équilibre à étranglement comportant un seuil déversant à une cote A au-dessus du niveau statique et soit A′ la cote maximum atteinte par le plan d'eau ($A' = A + H$) au cours du déversement à la suite d'une manœuvre de fermeture instantanée faisant passer le débit des turbines de sa valeur maximum Q_0 à zéro.

A l'instant initial, le plan d'eau est à la cote P_0 au-dessous du niveau statique, P_0 désignant la perte de charge dans le canal d'amenée pour le débit Q_0, et le débit Q_0 traverse l'étranglement, en créant une surpression au-dessous de celui-ci, égale à

$$Y_m = R_0 - P_0$$

ou, en grandeurs relatives :

$$y_m = r_0 - p_0.$$

(*) Séance du 4 avril 1955.

Par contre, au moment où le plan d'eau passe par la cote A′, la vitesse ascensionnelle V s'annule et, avec elle, la perte de charge dans l'étranglement, de telle sorte que la surpression est alors égale à A′.

Nous définissons l'étranglement optimum comme étant celui qui provoque la même contre-pression à l'instant initial et à l'instant où Z est maximum :

$$(1) \qquad Y_m = R_0 - P_0 = A' \quad \text{ou} \quad y_m = r_0 - p_0 = a'.$$

Dans le cas particulier d'un seuil déversant de longueur pratiquement infinie, on a H = o et A′ = A, d'où

$$(2) \qquad r_0 = p_0 + a.$$

Soit $Q_1 = \varphi_1 Q_0$ le débit qui débouche du canal d'amenée à l'instant t_1 où le plan d'eau atteint la cote A. Q_1 représente le débit déversé maximum, φ_1 étant donné par l'expression

$$\varphi_1^2 = \frac{1}{2(p_0 + r_0)^2}\{1 - 2(p_0 + r_0)a - [1 - 2(p_0 + r_0)r_0]\, e^{-2(p_0 + r_0)(p_0 + a)}\}.$$

Pratiquement, le maximum de la surpression au-dessous de l'étranglement correspond à l'instant t_1 et a pour valeur

$$(3) \qquad Y_1 = A + R_1 \quad \text{ou} \quad y_1 = a + r_0\varphi_1^2.$$

Q_1 étant déterminé, le volume déversé total peut être évalué au moyen de la formule :

$$(4) \qquad \Omega_d = \frac{W_0^2}{2g}\,\frac{Lf}{P_0 + R_0}\,\text{Log}\left[1 + \frac{P_0 + R_0}{A}\,\frac{Q_1^2}{Q_0^2}\right]$$

que nous avons établie (¹) et dont nous avons eu l'occasion, à diverses reprises, de vérifier le haut degré d'approximation.

On passe aisément aux grandeurs relatives en posant

$$(5) \qquad \omega_d = \frac{\Omega_d}{FZ_*}$$

avec

$$(6) \qquad Z_* = W_0\sqrt{\frac{Lf}{gF}}$$

et les notations habituelles.

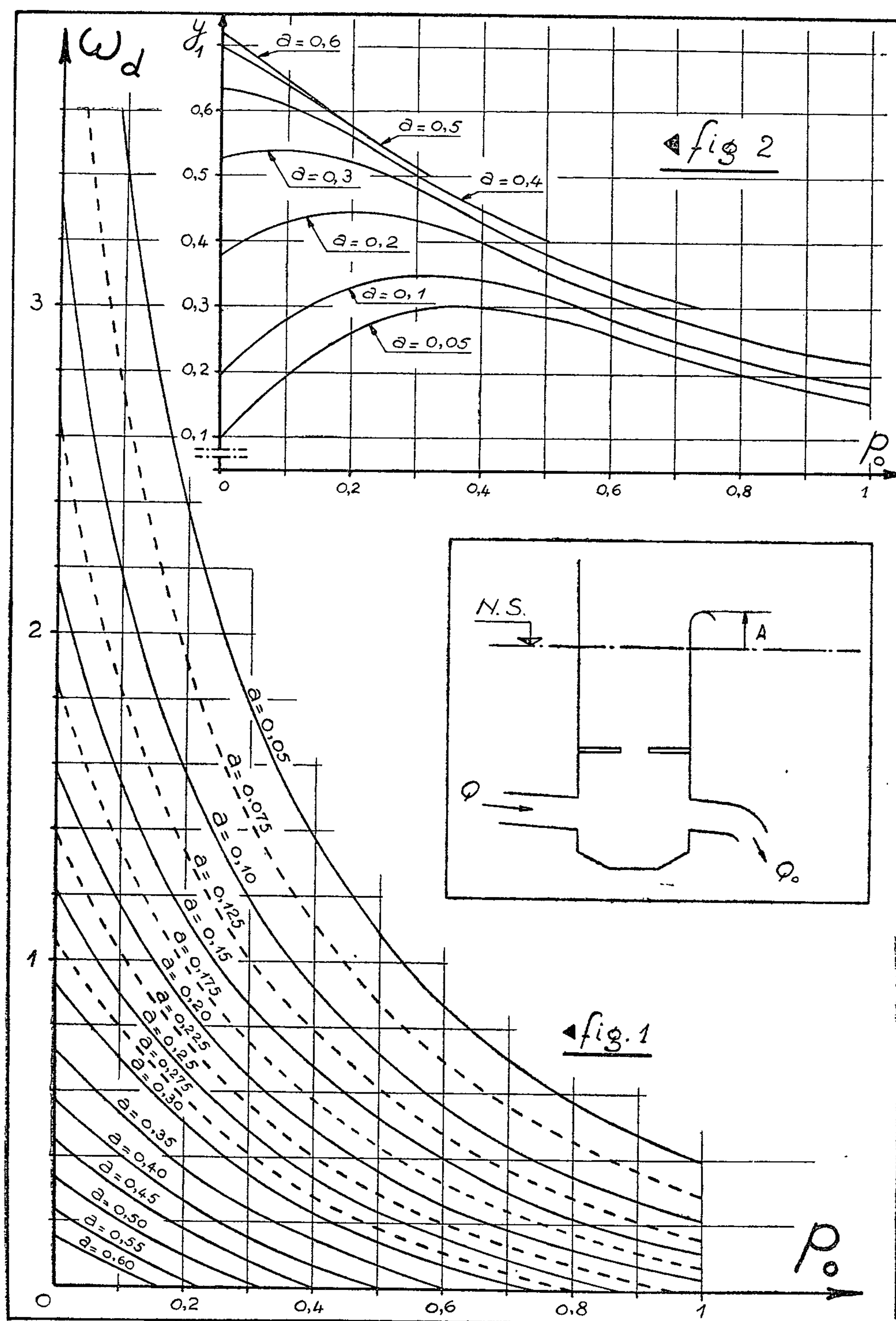
On obtient ainsi

$$(7) \qquad \omega_d = \frac{1}{2(p_0 + r_0)}\,\text{Log}\left[1 + \frac{p_0 + r_0}{a}\,\varphi_1^2\right].$$

Nous nous sommes proposé d'établir un abaque donnant, en fonction de p_0 et de a, pour l'étranglement optimum correspondant $r_0 = p_0 + a$, les valeurs

(¹) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 338.

du volume déversé ω_d et de la surpression maximum y_1, ces diverses quantités étant des grandeurs relatives. Les valeurs de a se trouvent naturellement



limitées par la cote maximum z_m qu'atteindrait le plan d'eau dans la cheminée, si celle-ci n'était pas déversante. En particulier pour $p_0 = 0$ et $r_0 = 0,707$, étranglement optimum en l'absence de déversement, on a $z_m = 0,707$: c'est donc là la plus forte valeur qui puisse être envisagée pour a.

D'autre part, il résulte de l'expression (7) que ω_d devient infini pour $a = 0$ c'est-à-dire pour un seuil arasé au niveau statique.

Compte tenu de ces éléments, nous avons établi les abaques en faisant varier p_0 de 0 à 1 et en considérant successivement les valeurs suivantes de a :

$$0,05\text{-}0,1\text{-}0,2\text{-}\ldots\text{-}0,6.$$

La figure 1 fournit les valeurs de ω_d et la figure 2 celles de $y_1 = a + r_0 v_1^2$.

Comme on le voit, la surpression maximum peut dépasser notablement les valeurs égales qu'elle possède à l'instant initial, d'une part, et à la fin du déversement, d'autre part.

Il convient donc de tenir compte de cet élément dans le calcul du canal d'amenée et l'abaque de la figure 2 permet de le faire aisément.

EMBRYOGÉNIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Ombellifères. Développement de l'embryon chez l'*Eryngium amethystinum *L.* Note (*) de M. **René Souèges**.

Les processus embryogéniques de l'*Eryngium amethystinum* sont étroitement comparables à ceux qui ont été observés chez l'*Astrantia major*. Les deux espèces appartiennent à une même famille du deuxième groupe embryogénique et offrent, ainsi, par rapport aux Ombellifères à ombelles composées, des caractères fort nets d'antériorité.

Les *Eryngium* se distinguent de toutes les autres Ombellifères par leur port, rappelant celui des Chardons, leurs feuilles et involucres épineux et surtout par leurs fleurs groupées, non en ombelles, mais en capitules. On les range dans la tribu des Saniculées à côté des *Astrantia*, dont une espèce, l'*A. major* L. (1) a fait récemment l'objet de rigoureuses investigations embryogéniques. Celles-ci ont permis d'établir que l'*Astrantia* se rattache à un type embryonomique, de la première période du système et du deuxième groupe embryogéniques, tout à fait différent de ceux auxquels ont été rapportés les autres représentants de la famille. Il est intéressant de savoir dans quelle mesure l'étude d'une nouvelle espèce de la tribu des Saniculées peut confirmer ou infirmer ces premières observations.

Chez l'*Eryngium amethystinum*, la segmentation de la cellule basale du proembryon bicellulaire (*fig.* 1, 2) et la division oblique de la cellule apicale conduisent à la formation

(*) Séance du 4 avril 1955.

(1) R. Souèges, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 674.

d'une tétrade en B_2 (*fig.* 3) comportant deux cellules supérieures inégales juxtaposées, *a* et *b*. Peu après, la cellule intermédiaire de cette tétrade peut se segmenter transversalement (*fig.* 4) pour donner deux éléments superposés *m'* et *m''*; mais, le plus souvent, elle prend une cloison verticale ou légèrement oblique (*fig.* 5 à 7), tandis que sa sœur, *ci*, se partage transversalement en deux éléments superposés *n* et *n'*. C'est dans ces deux derniers éléments qu'apparaissent les cloisons suivantes, l'une généralement transversale

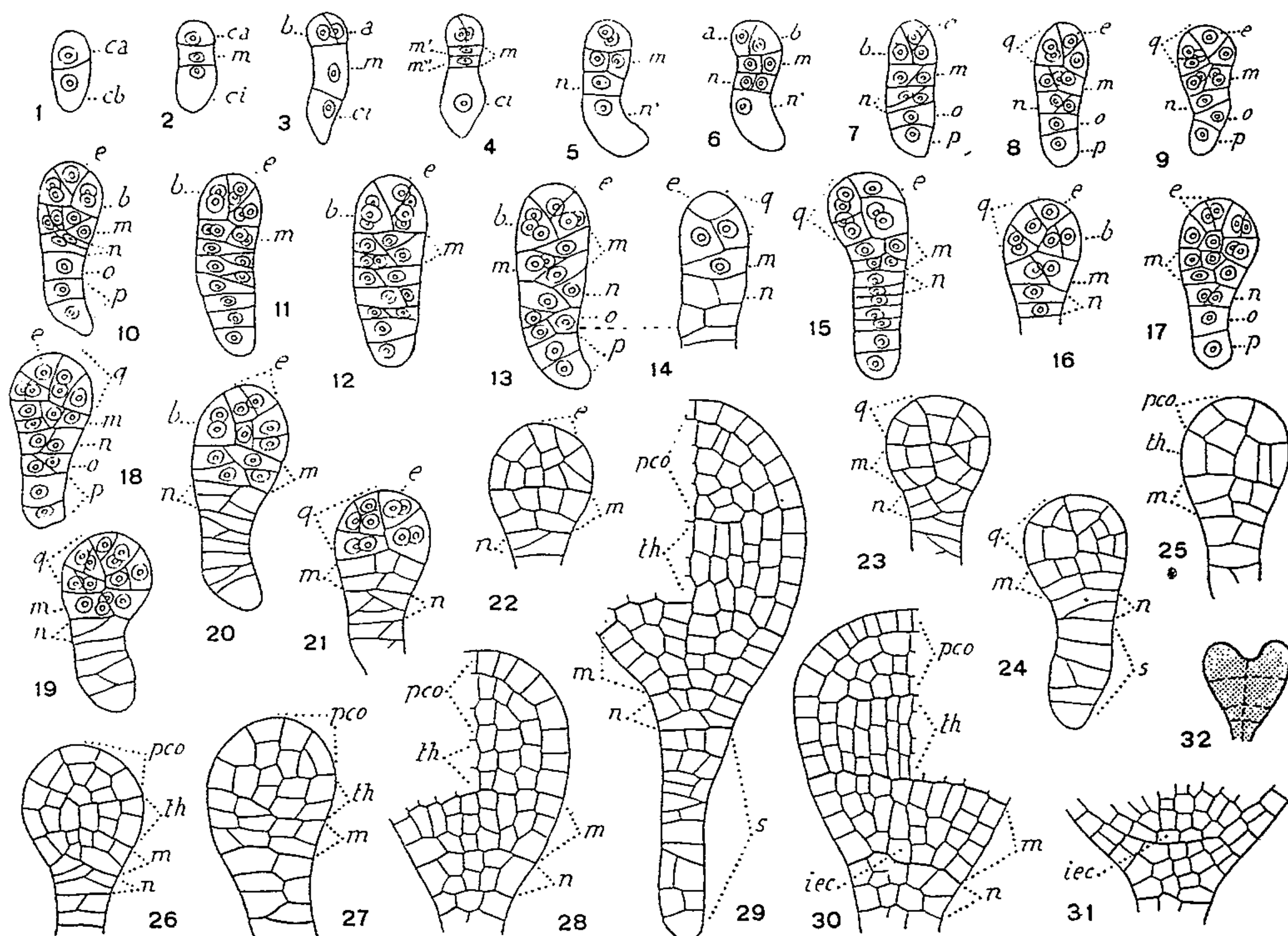


Fig. 1 à 32. — *Eryngium amethystinum* L. — Les principaux termes du développement de l'embryon. *ca* et *cb*, cellules apicale et basale du proembryon bicellulaire, *a* et *b*, cellules-filles de *ca*; *m*, cellule-fille supérieure de *cb* ou rudiment de la racine; *m'* et *m''*, cellules-filles de *m*; *ci*, cellule-fille inférieure de *cb*; *n*, cellule-fille supérieure de *ci* ou primordium de la coiffe; *n'* cellule-fille inférieure de *ci* ou suspenseur *s*; *e*. épiphyse; *q*, quadrants; *pco*, partie cotylée *s. lato*; *th*, tige hypocotylée; *iec*, cellules initiales de l'écorce de la racine. En 13 et 14, deux coupes voisines d'un même proembryon. En 32, aspect général de l'embryon d'où est tiré le détail de la figure 31. G. = 290; 70 pour 32.

en *n'*, engendrant *o* et *p* (*fig.* 7 à 10), l'autre, en *n*, verticale (*fig.* 6), ou plus ou moins oblique (*fig.* 7, 8). Pendant ce temps, *a* et *b* se divisent pour donner naissance à quatre quadrants dont l'un, au sommet, représente une cellule épiphysaire (*fig.* 7, 8); à leur tour, les deux éléments juxtaposés, en *m*, se segmentent pour faire apparaître quatre cellules circumaxiales (*fig.* 8, 9, 11). Normalement, au stade des quadrants différenciés au terme de la troisième génération cellulaire, le proembryon, dans son ensemble, au lieu de se montrer octocellulaire, comporte, chez l'*Eryngium*, 12 éléments, produits 4 par la cellule apicale, 8 par la cellule basale, et distribués en cinq étages, *q*, *m*, *n*, *o* et *p*. La puissance égale de division des premiers blastomères ne dépasse guère, de la sorte, la deuxième génération.

Il est assez difficile de dire comment se succèdent les segmentations au niveau de l'étage, *q*, aux dépens des quadrants, étant donnée l'orientation plus ou moins inclinée des parois.

En 11 et 12, les deux éléments issus de *a* se sont divisés; *b* a produit trois éléments en 12, quatre en 13—14, ces deux dernières figures représentant deux coupes voisines d'un même proembryon. Des parois anticlines à direction horizontale se forment bientôt dans les trois quadrants sous-épiphysaires (*fig.* 16, 19, 21, à gauche, 17 à droite), à la suite desquelles se détache, vers le bas, une couche cellulaire (*fig.* 19, 21, 22), dans laquelle de nouvelles parois anticlines à direction horizontale (*fig.* 23 à droite, 25 à gauche) séparent, au voisinage de *m*, une assise qui deviendra la partie supérieure, *th* (*fig.* 26, 27) de l'hypocotyle. Les éléments produits par cette assise ne se distinguent bientôt que très difficilement de ceux qui constituent la partie cotylée *s. lato*.

Le blastomère *m* (*fig.* 3), soit que ces premiers cloisonnements prennent une direction verticale (*fig.* 5, 6, 11) ou transversale (*fig.* 4 et peut être aussi 15, 21, 22, 24) ou plus ou moins oblique (*fig.* 7 à 10, 12, 13, 20), donne naissance, dans tous les cas, à la partie inférieure de l'hypocotyle, c'est-à-dire au rudiment de la racine (*fig.* 23 à 30).

Le blastomère *n* (*fig.* 5), dont les processus de division sont étroitement comparables à ceux qu'offre *m* (*fig.* 6 à 8, 11, 15 à 21), engendre la partie centrale de la coiffe (*fig.* 28 à 31). Aux dépens des deux éléments *o* et *p*, dérivés de *n'* (*fig.* 5, 8, 9) se développe un suspenseur dont les figures 10 à 15, 17 à 20, 24, 29 donnent une idée du mode de construction et de la forme générale.

Par sa tétrade en B_2, par ses quadrants en tétraèdre avec individualisation de l'un d'eux en cellule épiphysaire, par les destinées des étages du proembryon, l'*Eryngium amethystinum* se rapproche essentiellement de l'*Astrantia major*. Il en diffère par des caractères strictement secondaires consistant surtout dans une plus grande vitesse des segmentations au sein de la cellule basale aux jeunes stades, dans une séparation généralement moins nette des étages et dans une différenciation moins avancée du primordium de la racine. Malgré certains de ses aspects organographiques, le Panicaut ne peut, étant donnés ses caractères embryogéniques fondamentaux de même que son organisation florale, être séparé des *Astrantia*, ni, sans doute, des autres Ombellifères dites *imparfaites*.

IMMUNOLOGIE. — *A propos du vaccin et de la vaccination contre la poliomyélite.* Note de M. **Gaston Ramon**.

Les premiers résultats des essais de vaccination contre la poliomyélite effectués aux États-Unis par Salk et ses associés viennent d'être rendus publics.

Le vaccin de Salk repose sur le principe même des anatoxines et des vaccins anavirulents ([1]). Il est constitué essentiellement par du virus cultivé *in vitro*, d'après la technique de Enders, en milieu à base de cellules d'origine animale notamment de tissu rénal de singe, ce virus est « inactivé » dans sa virulence grâce au formol ([2]).

([1]) G. Ramon, *Comptes rendus*, 177, 1923, p. 1338. *Voir* pour la bibliographie complète, G. Ramon, *Le principe des anatoxines et ses applications*, Masson, Paris, 1950.

([2]) Dans la composition du vaccin antipoliomyélitique de Salk entrent les trois types du virus de la poliomyélite.

De même que la toxine tétanique dont la toxicité est telle que 1/10 000e de centimètre cube suffirait pour tuer un être humain, est transformée sous l'action de l'aldéhyde formique en *anatoxine*, substance douée d'une innocuité absolue et cependant immunogène, de même le virus de la poliomyélite est, sous la même influence du formol, rendu inoffensif et transformé en *anavirus* capable de conférer l'immunité.

Le vaccin contre la poliomyélite s'ajoute à la liste déjà longue des vaccins basés sur le même principe et spécialement les vaccins contre la rage (Plantureux), contre la fièvre aphteuse (Vallée, Schmidt, Waldmann), contre la peste bovine (Curasson et Delpy), contre la méningo-encéphalomyélite des Équidés (Shahan et Giltner), contre la grippe (Salk et coll.), etc. auxquels il faut ajouter le dernier venu ; l'anavaccin antivariolique ([3]). A ces vaccins sont souvent adjointes pour en accroître l'efficacité, des *substances stimulantes de l'immunité* (G. Ramon, 1925) ([4]).

La vaccination antipoliomyélitique comporte trois injections de vaccin effectuées à plusieurs semaines d'intervalle, tout comme les vaccinations antidiphtérique et antitétanique. Comme ces dernières également, l'immunité conférée peut être renforcée par une *injection de rappel* (G. Ramon et Chr. Zoeller).

Comment agit le vaccin de Salk ? Selon un mode analogue à celui des anatoxines. De même, en effet, que l'anatoxine diphtérique, par exemple, détermine chez l'individu vacciné, l'apparition et le développement d'un anticorps ou *antitoxine* capable de neutraliser le poison diphtérique, de même le vaccin antipoliomyélitique provoque la formation, chez le sujet auquel on l'injecte, d'un anticorps ou « *antivirus* » pouvant neutraliser et mettre hors d'état de nuire le virus de la poliomyélite.

Il faut souhaiter ardemment que tous les espoirs mis présentement dans le vaccin expérimenté par Salk soient pleinement réalisés dans le proche avenir. Cependant, dans un tel domaine, la prudence et la patience dans l'appréciation de la valeur d'une méthode d'immunisation sont de rigueur. On doit rappeler à ce sujet la recommandation émise par un Comité d'experts de l'Organisation Mondiale de la Santé réuni à Rome le 19 septembre 1953 pour l'étude précisément de la poliomyélite : « Il ne faut, en aucun cas, déclencher une campagne de vaccination en masse avant de réunir des preuves suffisantes quant à l'innocuité et à l'efficacité des vaccins et quant au degré et à la durée de l'immunité que peuvent conférer ces vaccins ».

Dans la lutte contre une maladie épidémique au moyen d'un procédé

([3]) *Voir* G. Ramon, R. Richou, R. Kourilsky, J. P. Thiéry, L. Salomon et Mme Léone Salomon, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 30.

([4]) G. Ramon, *Comptes rendus*, 181, 1925, p. 157; *Ann. Inst. Pasteur*, 40, 1926, p. 1.

de vaccination, il faut souvent attendre de longues années avant que la victoire soit véritablement acquise.

Ainsi, s'il était prouvé dès 1923, que l'anatoxine diphtérique est bien capable de procurer au sujet humain, l'immunité contre la toxi-infection diphtérique, il a fallu près de quinze années pour que l'effet de la vaccination antidiphtérique au moyen de l'anatoxine se fasse nettement sentir sur l'épidémiologie de la diphtérie.

De même si, dès 1925, il était démontré que l'homme peut être immunisé contre le tétanos à l'aide de l'anatoxine tétanique, il a fallu attendre la IIe Guerre mondiale pour que l'efficacité de la vaccination antitétanique, dans la pratique, fut mise définitivement hors de doute.

Nous citerons ici, à ce propos, quelques chiffres :

Nous mentionnons, en premier lieu, qu'actuellement des centaines et des centaines de millions d'individus ont été soumis, de par le monde, aux vaccinations par les différentes sortes d'anatoxines, ce qui permet de porter maintenant un jugement précis et certain, sur la valeur prophylactique de ces vaccinations et de la méthode d'immunisation anatoxique en général.

Ainsi, par exemple, avant que la vaccination par l'anatoxine diphtérique fut introduite à New-York par William Park, c'est-à-dire avant 1923, il y avait annuellement dans cette ville 14 000 cas de diphtérie et 1200 décès (en dépit du traitement par le sérum). En 1952, après trente années d'une application progressivement généralisée de la vaccination antidiphtérique, on n'enregistrait plus à New-York que 15 cas de diphtérie et 1 décès.

A Toronto, alors qu'en 1920, on comptait 2 256 cas de diphtérie et 224 décès, il n'y avait en 1950 que 2 cas et aucun décès.

A Paris, si la moyenne annuelle des morts par diphtérie de 1895 à 1930 était de 230, aucun décès dû à cette maladie n'était signalé en 1953.

Dans l'ensemble de l'Angleterre et du Pays de Galles, le nombre des cas de diphtérie était de 65 000 en 1938 et celui des décès de 2 861. A partir de 1940, des campagnes de vaccination antidiphtérique sont entreprises et vigoureusement conduites et en 1954 on n'enregistre plus que 182 cas de diphtérie et 9 décès.

Nous rappellerons encore que durant la IIe Guerre mondiale, sur 10 millions d'Américains mobilisés et vaccinés au moyen de l'anatoxine tétanique, selon la technique que nous avions établie dès 1926, avec Christian Zoeller, du Val-de-Grâce, il n'y eut que quelques cas de tétanos.

Il est donc possible, à l'heure présente, d'affirmer, sans conteste, que le tétanos a été éliminé de certaines Armées durant la IIe Guerre mondiale grâce à la vaccination par l'anatoxine tétanique et que la diphtérie tend à disparaître dans tous les pays où la vaccination par l'anatoxine diphtérique est systématiquement pratiquée et généralisée. Il faut espérer que sous les effets du vaccin antipoliomyélitique il en sera de même, un

jour de la poliomyélite qui, la diphtérie étant en voie de disparition, est devenue à la place de celle-ci, la terreur des populations (5).

Nous ajouterons que, comme nous l'avons indiqué récemment (6), le vaccin antipoliomyélitique pourra être associé, selon la méthode des « *vaccinations associées* » (G. Ramon) à d'autres vaccins du même type, cela avec toutes les commodités et tout le bénéfice que l'on retire depuis de nombreuses années et dans le monde entier de l'association, par exemple, de l'anatoxine diphtérique et de l'anatoxine tétanique pour la prévention simultanée de la diphtérie et du tétanos.

En attendant que l'avenir nous fixe quant à la véritable valeur de la vaccination antipoliomyélitique en regard des épidémies de poliomyélite, les premiers résultats obtenus doivent être enregistrés avec un très grand intérêt.

M. **Philibert Guinier** fait hommage à l'Académie, d'un Ouvrage émanant de l'Institut National du bois, dont il a écrit la *Préface*, intitulé : *Atlas d'anatomie des bois des conifères,* par Clément Jacquiot. Texte et Figures.

M. **Arne Tiselius** adresse en hommage à l'Académie une série de tirages à part de ses travaux de chimie.

CORRESPONDANCE.

L'Académie est informée du **IVe Congrès international de Nutrition**, organisé par le Centre National de Coordination des Études et Recherches sur la Nutrition et l'Alimentation, sous les auspices de l'Union internationale des sciences de la Nutrition, qui se tiendra à Paris, en 1957.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Louis Agassiz and the Races of Man,* by Edward Lurie.

2° « *Protégeons la nature qui nous fait vivre* ». *Commentaires pour un film fixe réalisé par l'*Union internationale pour la protection de la nature.

---

(5) Notons toutefois que la poliomyélite est beaucoup moins fréquente et moins redoutable en France que ne l'était la diphtérie. En effet, il y a trente ans encore, les cas de diphtérie se chiffraient annuellement par dizaines de milliers et les décès par milliers. Actuellement, on constate chaque année en France de 1500 à 2000 cas de poliomyélite. Par contre, dans les pays anglo-saxons et scandinaves la poliomyélite est beaucoup plus répandue que chez nous.

(6) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 30.

3° *L'Institut Royal météorologique de Belgique.* 1954.

4° *Paul Meunier*, 1908-1954.

5° *The colloid Chemistry of silica and silicates*, by RALPH K. ILER.

6° MAURICE VERNET. *L'âme et la vie.*

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Équations différentielles et fonctions de cellules.* Note de M. **JOSEPH HERSCH**, présentée par M. Paul Montel.

On veut évaluer des grandeurs physiques dépendant d'équations différentielles et caractérisées par un problème extrémal. Un procédé de Pólya repose sur la résolution d'équations aux différences. Ici est indiqué un procédé « dual »; d'où des évaluations en sens opposé. Application à l'évaluation par défaut de la fréquence fondamentale d'une membrane.

1. Diverses grandeurs considérées en Physique mathématique (capacité électrostatique, rigidité à la torsion de barres prismatiques, fréquence fondamentale de vibration d'une membrane, etc.) peuvent être caractérisées comme extrema de problèmes de variations ([1]). Soit donné par exemple un problème aux limites dans un domaine G du plan, avec une équation différentielle $L[\varphi]=0$, et soit X une grandeur caractérisée par un problème extrémal, par exemple comme minimum : $X=R[\varphi]=\min\limits_{p\in\{p\}} R[p]$, où R est une fonctionnelle et $\{p\}$ est une classe de fonctions contenant la solution φ du problème donné; chaque fonction p de cette classe fournit donc une évaluation par excès de X.

Un procédé dû à M. *Pólya* ([2]) permet de construire des fonctions concurrentes toujours meilleures : on partage (ou approche par défaut) le domaine donné en carrés de côté h et l'on se restreint à la classe $\{q\}\subset\{p\}$ des fonctions bilinéaires dans chaque carré; chaque q dépend uniquement des valeurs $q=q_h$ qu'on assigne aux nœuds du réseau; la meilleure évaluation $X\leqq X_h^\bullet=\min\limits_{q\in\{q\}} R[q]$ est fournie par la *fonction de nœuds* q_h qui satisfait à une équation aux différences $L_h^\bullet[q_h]=0$ facile à déterminer. Lorsque $h\to 0$, $X_h^\bullet\searrow X$. Cette construction de q à partir de q_h par prolongement bilinéaire (passage du discret au continu), je préfère l'interpréter ici comme un passage *récurrent* $q_h\to q_{h/2}\to q_{h/4}\to\ldots$ (cette interprétation semble aussi se prêter à diverses applications).

2. Voici en quoi consiste le procédé dual du précédent. Le domaine G sera de nouveau partagé (ou approché par excès cette fois) en cellules, par exemple en carrés de côté h. Considérons les *fonctions de cellules* sur ce réseau

([1]) G. PÓLYA et G. SZEGÖ, *Ann. Math. Studies*, 27, 1951.

([2]) Cours à l'École Polytechnique Fédérale (Zurich), hiver 1953-1954; il présente une analogie avec les travaux de *Synge*.

(en attribuant une valeur réelle à chaque carré). Essayons de déterminer l'une d'elles, u_h, par une équation aux différences $L_h^{\square}[u_h]=0$ et des conditions aux limites, en sorte que l'on ait une fonctionnelle $Y_h^{\square}=R_h^{\square}[u_h]=\min_{v\in\{v_h\}} R_h^{\square}[v]$, où $\{v_h\}$ est une classe de fonctions de cellules contenant u_h. Je veux définir $L_h^{\square}$ et $R_h^{\square}$ pour toute maille h; supposons que, ces définitions étant bien choisies, je puisse (*a*), trouver une formule (ou inégalité) de *récurrence* entre $Y_h^{\square}$ et $Y_{h/2}^{\square}$, et (*b*), établir une relation asymptotique entre $Y_h^{\square}$ et X lorsque $h\to 0$; alors, je pourrai en déduire une évaluation de X.

Or — et c'est le point essentiel — une récurrence conduit nécessairement de la maille $h/2$ à la maille h, c'est-à-dire *en sens contraire* du paragraphe 1. En effet, je peux construire, à partir de $u_{h/2}$, une fonction de cellules $v_h\in\{v_h\}$, d'où je déduis $Y_h^{\square}\leqq f_{h/2}(Y_{h/2}^{\square})\leqq f_{h/2}(f_{h/4}(Y_{h/4}^{\square}))\leqq\ldots$; ce qui, à l'aide de (*b*), donne $X\geqq F_h(Y_h^{\square})=X_h^{\square}$, la fonction F_h étant explicitement déterminée. Il s'ensuit que *le même principe de variation, appliqué d'une part aux fonctions de nœuds, d'autre part aux fonctions de cellules, fournira des évaluations en sens contraires* pour la grandeur cherchée X. Pour autant que (*b*) le permet, on aura $X_h^{\square}\nearrow X\swarrow X_h^{\bullet}$. Il serait aussi possible en principe de passer directement du problème continu à celui de fonctions de cellules finies; les fonctions p seront alors considérées comme 2-formes $p\,dx\,dy$ (fonctions de cellules infinitésimales).

3. Pour les problèmes d'évaluer la *capacité électrostatique* (deux ou trois dimensions) et la *rigidité à la torsion* des barres prismatiques (deux dimensions), on dispose, en plus du principe de *Dirichlet*, de celui de *Thomson* (champs vectoriels concurrents); ce dernier principe permet le passage aux fonctions de cellules ([3]); je retrouve presque exactement les mêmes évaluations à l'aide de la méthode récurrente des fonctions de cellules (§ 2) avec le principe de *Dirichlet* (évaluations par défaut pour la capacité et par excès pour la rigidité à la torsion).

4. La méthode du paragraphe 2 devient plus intéressante pour des problèmes où le principe de *Thomson* n'existe pas. Pour la fréquence propre fondamentale d'une membrane plane, elle permet des évaluations successives *par défaut*.

Orientons de façon uniforme les carrés et les arêtes du réseau (de maille h); soit v une fonction de cellules (carrés) sur celui-ci; pour tout carré Q_i, j'écris $v_i=v(Q_i)$; soit Q_0 un carré quelconque et soient Q_1, Q_2, Q_3, Q_4, les quatre carrés adjacents; on a $\delta\partial v(Q_0)=4v_0-v_1-v_2-v_3-v_4$ (∂, bord; δ, cobord). Prenons $v=0$ en dehors de G pour toutes les fonctions de cellules considérées; et définissons ${}_h\Lambda_1$ comme la plus petite valeur propre du système linéaire donné

([3]) J. HERSCH, A. PFLUGER et A. SCHOPF, travail non encore publié.

par l'équation aux différences $L_h^{\square}[u] \equiv \partial\partial u - {}_h\Lambda u = 0$. Alors

$$ {}_h\Lambda_1 = R_h^{\square}[u] = \min_v R_h^{\square}[v], \qquad \text{avec} \qquad R_h^{\square}[v] = \Sigma\, \partial v \frac{\partial v}{\Sigma v} v; $$

un raisonnement du type de celui du paragraphe 2 donne finalement

$$ (1) \qquad \lambda_1 \geqq \frac{8}{h^2}\left[\arcsin\sqrt{\frac{{}_h\Lambda_1}{8}}\right]^2 = F_h({}_h\Lambda_1) = {}_h\lambda_1^{\square}, $$

où $\lambda_1 = \omega_1^2$ est la première fréquence propre de la membrane G tenue aux bords (équation $\Delta\varphi + \lambda\varphi = 0$ avec $\varphi = 0$ sur le contour).

Pour le *calcul numérique* de λ_1, on obtiendra une convergence bien meilleure en ne posant pas $u = v = 0$ hors de G; mais, si un carré Q dans G est adjacent à la frontière de G, *on posera* $u(Q') = -u(Q)$ *pour un carré « virtuel »* Q' *extérieur à* G, *symétrique de* Q relativement à la frontière. L'inégalité (1) reste alors valable pour h assez petit; et vraisemblablement pour tout h.

Remarque. — Il est probable que, pour les autres valeurs propres discrètes ${}_h\Lambda_n$, on ait $F_h({}_h\Lambda_n) \underset{h>0}{\nearrow} \lambda_n$. Lorque G est un carré, on a, avec notre dernière convention, $F_h({}_h\Lambda_1) = \lambda_1$ (cela tient au fait que $\varphi_{xx} = \varphi_{yy}$ dans ce cas). Alors $u(Q) = \text{const.} \iint_Q \varphi\, dx\, dy$; en général, $u(Q)$ n'est qu'une bonne valeur approchée pour cette intégrale.

5. D'autres applications sont envisagées (équations différentielles à une ou plusieurs variables indépendantes), notamment aux valeurs propres de plaques vibrantes. Dans quelques cas, la récurrence est « exacte » et donne des égalités au lieu d'évaluations.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur les ensembles d'indétermination maximum des fonctions analytiques.* Note (*) de M. **Edward F. Collingwood**, présentée par M. Paul Montel.

Suite d'une Note antérieure ([1]). Étude du comportement d'une fonction méromorphe dans le voisinage d'un point frontière. On établit l'existence d'ensembles isolés d'indétermination maximum.

1. Soit $f(z)$ méromorphe dans $|z| < 1$, et $z = e^{i\theta}$ un point frontière de son domaine de définition. On désignera, comme dans une Note précédente ([1]), par $C(f, e^{i\theta})$ l'ensemble d'accumulation de $f(z)$ dans le voisinage complet de $e^{i\theta}$ intérieur à $|z| < 1$, par $C_\Delta(f, e^{i\theta})$ l'ensemble d'accumulation dans un

(*) Séance du 4 avril 1955.

([1]) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1502.

angle de Stolz Δ de sommet $e^{i\theta}$ et par $C_{\lambda_0}(f, e^{i\theta})$ l'ensemble d'accumulation sur une courbe λ_0 d'extrémité $e^{i\theta}$ et contenue dans $|z|<1$. Plus généralement, pour tout ensemble E contenu dans $|z|<1$ et ayant $e^{i\theta}$ comme point limite l'ensemble d'accumulation $C_E(f, e^{i\theta})$ est défini par $a \in C_E(f, e^{i\theta})$ s'il existe une suite $\{z_n\} \subset E$, avec $z_n \to e^{i\theta}$, et telle que $f(z_n) \to a$ quand $n \to \infty$. *Un ensemble* E *est dit d'indétermination maximum pour* $f(z)$ *en* $e^{i\theta}$ *si* $C_E(f^{i\theta}) = C(f, e^{i\theta})$.

THÉORÈME 1. — *Si* $f(z)$ *est méromorphe dans* $|z|<1$, $e^{i\theta}$ *étant un point quelconque de* $|z|=1$, *il existe une suite monotone isolée* $\{z_N\}$, $|z_N|<|z_{N+1}|$ *avec* $z_N \to e^{i\theta}$ *quand* $N \to \infty$, *qui soit un ensemble d'indétermination maximum pour* $f(z)$ *en* $e^{i\theta}$: $C_{\{z_N\}}(f, e^{i\theta}) = C(f, e^{i\theta})$.

Prenons la sphère de Riemann comme espace image de $|z|<1$ par $f(z)$ et construisons sur cette sphère une suite de triangulations finies $T_1, T_2, \ldots, T_n, \ldots$, chacune étant une subdivision de la précédente, et telles que $\{\varepsilon_u\}$ étant une suite décroissante de nombres positifs et $\varepsilon_n \to 0$ quand $n \to \infty$, la maille de T_n soit $\leqq \varepsilon_n$. Soient $\tau_{n,1}, \tau_{n,2}, \ldots, \tau_{n,m(n)}$ les triangles constituant T_n. Retenons de ces triangles seulement ceux qui (au sens large) contiennent des points de $C(f, e^{i\theta})$ et écartons les autres ; par un choix convenable des seconds indices on peut supposer que les triangles retenus sont $T_{n,1}, T_{n,2}, \ldots, T_{n,\mu(n)}, \ldots$.

Dans ces conditions, quel que soit $\delta>0$ il existe pour tout n dans le domaine $1-\delta<|z|<1$, $|\arg z - \theta|<1/2.\delta$, un point $z_{n,1}$ tel que $f(z_{n,1}) \in \tau_{n,1}$ ou $\in \tau_{n,i}[i=1, 2, \ldots, \mu(n)]$ ayant avec $\tau_{n,1}$ un sommet ou un côté commun : si $z_{n,1}$ n'existait pas, $\tau_{n,1} \cap C(f, e^{i\theta}) = \Phi$ et $\tau_{n,1}$ aurait été écarté; de même pour $\tau_{n,2}$ (ou $\tau_{n-1,1}$ si $\mu(n)=1$), il existe $z_{n,2}$ dans le domaine

$$\frac{1}{2}(1+|z_{n,1}|)<|z|<1, \qquad |\arg z - \theta|<\frac{1}{4}(1+|z_{n,1}|)$$

tel que $f(z_{n,2}) \in \tau_{n,i}$ où $i=2$ ou bien $\tau_{n,i}$ adjacent (au sens large) à $\tau_{n,2}$; on continue ainsi pour $\tau_{n,\mu(n)}, \tau_{n+1,1}, \ldots$. On a ainsi construit une suite monotone de points isolés $\{z_{n,\nu}\}(n=1, 2, \ldots, \infty)[\nu=1, 2, \ldots, \mu(n)]$ que nous notons $\{z_N\}(N=1, 2, \ldots, \infty)$; $z_N \to e^{i\theta}$ et de plus $\{z_N\}$ est un ensemble d'indétermination maximum de $f(z)$ en $e^{i\theta}$: en effet, tout point $w \in C(f, e^{i\theta})$ est contenu dans une suite de triangles $\tau_{n,\nu}(n=1, 2, \ldots, \infty)$ de diamètres $\leqq \varepsilon_n$ et à une distance $\leqq \varepsilon_n$ d'une valeur $f(z_{n,\nu})$. De plus $e^{i\theta}$ est le seul point limite de la suite partielle $\{z_{n,\nu}\} \subset \{z_N\}$. Cela prouve le théorème.

COROLLAIRE. — *Étant donné un point quelconque* $e^{i\theta}$, *il existe un arc monotone* (²) λ_0 *d'extrémité* $e^{i\theta}$ *qui soit un arc d'indétermination maximum pour* $f(z)$ *en* $e^{i\theta}$, *c'est-à-dire tel que* $C_{\lambda_0}(f, e^{i\theta}) = C(f, e^{i\theta})$.

Il suffit de joindre par des arcs monotones les points consécutifs de la suite $\{z_N\}$. Pour la courbe λ_0 ainsi construite, on a évidemment

$$C_{\lambda_0}(f, e^{i\theta}) \supseteq C_{\{z_N\}}(f, e^{i\theta}) = C(f, e^{i\theta}) \qquad \text{et} \qquad C_{\lambda_0}(f, e^{i\theta}) \subseteq C(f, e^{i\theta}).$$

(²) Un arc monotone est un arc sur lequel $|z|$ est strictement croissant.

2. La même méthode peut être utilisée dans d'autres cas : avec les notations habituelles ([3]) l'ensemble d'accumulation global $C(f)$ de $f(z)$ est défini par $a \in C(f)$ s'il existe une suite $\{z_n\}$, $|z_n| < 1$ et $\lim_{n \to \infty} |z_n| = 1$ avec $\lim_{n \to \infty} f(z_n) = a$. On peut démontrer :

Théorème 2. — *Si $f(z)$ est méromorphe dans $|z| < 1$, il existe une suite monotone $\{z_N\}$ de points isolés qui soit un ensemble d'indétermination maximum global de $f(z)$, c'est-à-dire tel que $C_{\{z_N\}}(f) = C(f)$.*

$C_{\{z_N\}}(f)$ est défini par $a \in C_{\{z_N\}}(f)$ s'il existe une suite partielle $\{z_n\} \subset \{z_N\}$ avec $\lim_{n \to \infty} f|z_n| = 1$ et $\lim_{n \to \infty} f(z_n) = a$.

Si l'on joint les points consécutifs de $\{z_N\}$ par des lacets sur lesquels θ varie constamment dans le même sens quand r croît (et d'au plus 2π entre deux points de la suite), *on construit une spirale monotone Σ qui « converge » vers $|z| = 1$ et qui est un arc d'indétermination maximum global pour $f(z)$.*

Le domaine limité par Σ et $|z| = 1$ peut être représenté conformément sur $|\zeta| < 1$, où $\zeta = 1$ est l'image de $|z| = 1$, de sorte que l'on obtient une fonction $\varphi(\zeta)$ pour laquelle $C(\varphi, 1) = C(f)$. Cela donne une nouvelle méthode de construction d'une fonction ayant en ce point du cercle-unité un ensemble d'accumulation donné.

3. La même méthode est applicable par exemple à un angle Δ de sommet $e^{i\theta}$ ou dans le voisinage d'une singularité isolée d'une fonction $F(z)$.

AÉRODYNAMIQUE. — *Fonctionnement d'une prise de pression totale au voisinage d'une paroi dans un écoulement à grande vitesse.* Note (*) de M. **Max Plan**, présentée par M. Gustave Ribaud.

1. La nécessité de déterminer avec précision les distributions de vitesse dans la couche limite compressible nous a conduit à étudier systématiquement les perturbations pouvant affecter les mesures de pression totale.

En fluide incompressible, Young et Maas ([1]), avaient proposé de représenter l'effet d'un gradient transversal de pression totale, perpendiculaire à la direction de l'écoulement, par un déplacement du centre effectif de la prise de pression vers les vitesses croissantes. Leur correction est toujours appliquée, aussi bien au voisinage d'une paroi qu'en l'absence de celle-ci, sans autre justification ([2]).

([3]) *Cf.* E. F. Collingwood et M. L. Cartwright, *Acta Math.*, 87, 1952, p. 83-146.

(*) Séance du 4 avril 1955.

([1]) A. D. Young et J. N. Maas, *The behaviour of a Pitot Tube in a transverse total Pressure Gradient.* [A. R. C. Reports and Memoranda 1770 (septembre 1937.)]

([2]) *High Speed Aerodynamics and Jet Propulsion-Vol.* IX. *Physical Mesurements in Gas Dynamics and Combustion*, Princeton, New Jersey, 1954.

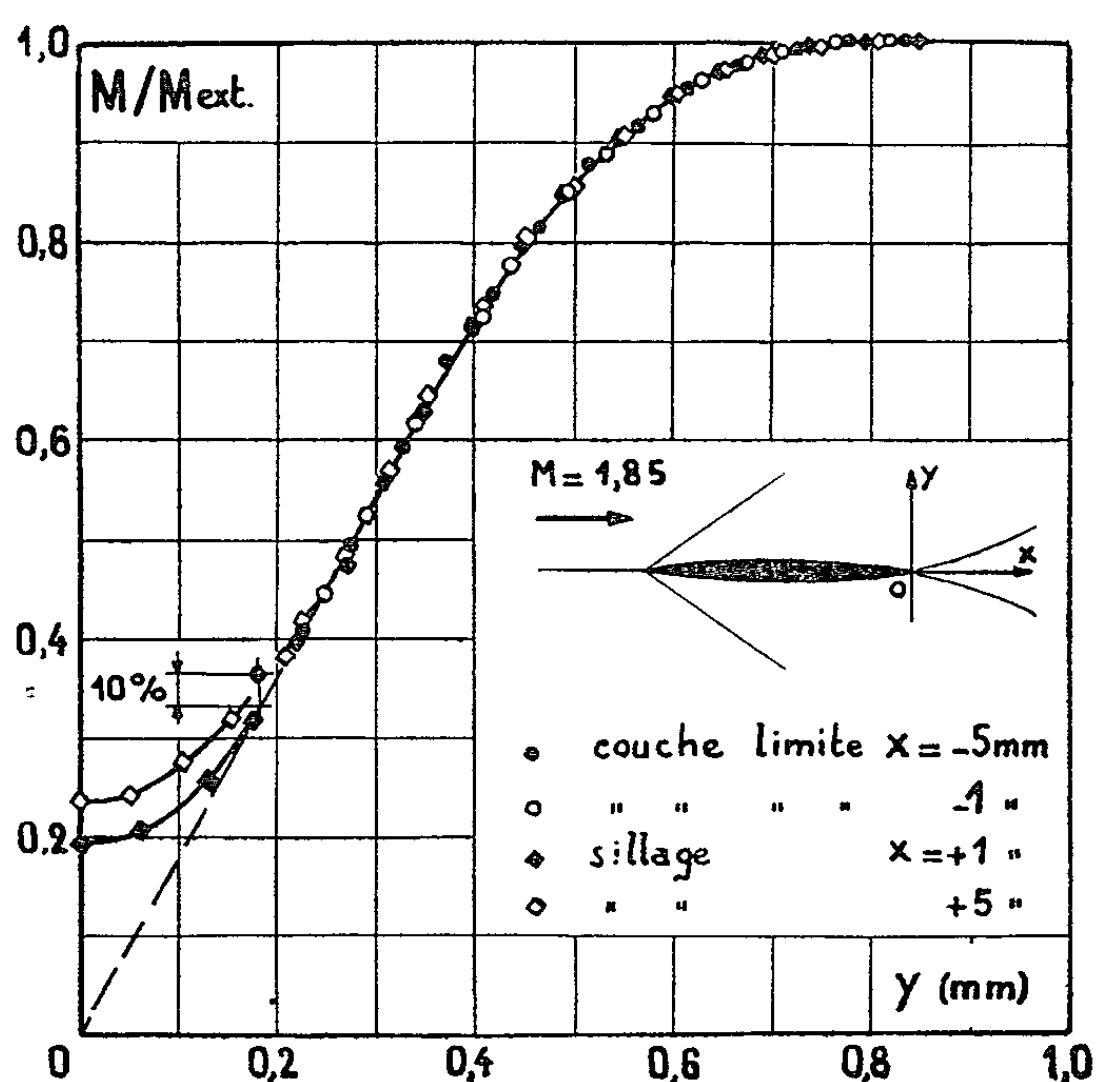
Aux vitesses supersoniques, une onde de choc se forme en amont de la prise de pression. Par suite de la complexité connue des interactions ondes de choc-couche limite, nous avons jugé nécessaire de séparer l'influence de l'interaction sonde-paroi de celle du gradient transversal de pression totale.

2. Une première série d'essais a été effectuée sur un profil lenticulaire symétrique, de 6 % d'épaisseur relative, placé à incidence nulle dans un écoulement supersonique.

En se rejoignant au bord de fuite pour former le sillage, les couches limites intradorsale et extradorsale ne subissent pas de modifications rapides.

Si l'on compare des répartitions de pression totale, relevées à des distances suffisamment faibles du bord de fuite, d'une part, dans la couche limite, d'autre part, dans le sillage, l'interaction sonde-paroi n'existe que pour les premières.

Toutefois, la comparaison ne pourra pas s'étendre jusqu'à l'axe du sillage, où la vitesse ne s'annule plus, ni jusqu'à la paroi, inaccessible par la suite de la dimension finie des sondes. Dans les explorations de couche-limite, le point situé le plus près de la paroi présente d'ailleurs souvent une légère survitesse, de l'ordre de 10 %, par rapport à la courbe extrapolée jusqu'au zéro. On sait [2] que ce phénomène provient du fonctionnement de la prise de pression en écoulement visqueux, et se manifeste pour un nombre de Reynolds caractéristique de la sonde $\mathcal{R} = u.d/\nu$ inférieur à 200.



Quatre explorations ont été effectuées, à 1 et 5 mm, en amont et en aval du bord de fuite du profil, dont la corde était de 90 mm. Les couches limites ont

été identifiées comme laminaires; leurs distributions de vitesse étaient exactement superposables à celles que nous avons obtenues, par ailleurs, pour la couche limite laminaire d'une plaque plane, à une même distance du bord d'attaque. Les quatre répartitions obtenues sont rigoureusement superposables, sauf, comme prévu, pour y voisin de zéro (*fig.* 1).

3. Pour étudier le phénomène au voisinage de la paroi, nous avons utilisé une méthode d'images, en montant deux sondes exploratrices, de diamètre extérieur d, exactement symétriques, dans un écoulement uniforme, et en faisant varier la distance e de leurs axes. Le phénomène étudié correspond à une interaction sonde-paroi en fluide parfait (la paroi fictive étant le plan de symétrie du système), et sans gradient de vitesse.

1° Lorsque la vitesse de l'écoulement général est subsonique, la pression mesurée reste constante jusqu'à ce que e devienne inférieur à $2d$; elle décroît alors jusqu'à ce que les deux sondes viennent en contact. La variation observée est de 0,6 mm de mercure pour $M = 0,8$; elle correspond à une diminution de 0,1 % pour le nombre de Mach, ce qui est à la limite de la précision de sa mesure.

Il est explicable que les deux sondes en contact donnent une valeur par défaut de la vitesse, car leurs prises de pression ne sont plus axées sur le point d'arrêt de l'écoulement autour de l'ensemble, et recueillent une pression légèrement inférieure à la pression d'arrêt.

2° Lorsque la vitesse de l'écoulement général est supersonique, la pression mesurée reste encore constante jusqu'à ce que e devienne inférieur à $2d$, passe par un minimum pour $e = 1,5\,d$, pour reprendre sa valeur initiale lorsque les deux sondes viennent en contact. La variation observée est de 4 mm de mercure pour $M = 1,85$. Elle correspond à une diminution de 0,2 % pour le nombre de Mach.

Le phénomène peut s'expliquer par des considérations de courbure de l'onde de choc au voisinage des prises de pression.

4. Nous pouvons donc conclure que *l'interaction sonde-paroi reste un phénomène toujours négligeable, même aux vitesses supersoniques*. En conséquence, les corrections déterminées pour les sondes soumises à un gradient transversal de pression totale seront identiques au voisinage d'une paroi ou en l'absence de celle-ci.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la dilatation de la couche s de* ^{16}O.
Note (*) de M. **Bernard Jancovici**, présentée par M. Louis de Broglie.

On estime par un calcul de variations la déformation qui est produite dans la couche s d'un noyau ^{16}O par les nucléons p. Le rayon de la couche n'est que de 5 % supérieur à celui de la particule α. Il est nettement plus petit que dans un modèle à puits parabolique.

(*) Séance du 4 avril 1955.

Il serait important pour différents problèmes de connaître la déformation produite dans les couches internes par les nucléons extérieurs ([1]). Cette Note traite un modèle simple d'un cas simple, mais on peut espérer qu'elle fournit aussi une estimation des déformations à attendre dans des cas plus complexes.

On étudie ici comment se dilate une particule α, quand on l'entoure de nucléons p pour former un noyau ^{16}O. On traite le problème en rendant l'énergie minimum. On prend pour fonctions d'onde des fonctions propres de puits de potentiel parabolique $U(r) = (\hbar^2/2m)\nu^2 r^2$, le paramètre ν pouvant avoir des valeurs différentes ν_0 et ν_1 pour la couche s et la couche p. L'interaction choisie est un potentiel gaussien à deux corps $V[g+(1-g)M]e^{-r^2/r_0^2}$, où M est l'opérateur d'échange de Majorana.

Les énergies cinétiques sont $T_0 = 3\hbar^2\nu_0/m$ pour une couche s fermée et $T_1 = 15\hbar^2\nu_1/m$ pour une couche p fermée. Les énergies potentielles à l'intérieur de chaque couche ([2]) sont

$$W_0 = 6V\left[\frac{\lambda_0^2}{1+\lambda_0^2}\right]^{\frac{3}{2}}.$$

pour une couche s, et

$$W_1 = V\left[\frac{\lambda_1^2}{(1+\lambda_1^2)}\right]^{\frac{3}{2}} \frac{(6+60g)\lambda_1^2(1+\lambda_1^2)+\left(\frac{45}{2}\right)}{(1+\lambda_1^2)^2}$$

pour une couche p, où $\lambda_0^2 = (1/2)\nu_0 r_0^2$, $\lambda_1^2 = (1/2)\nu_1 r_1^2$. Il y a aussi dans ^{16}O une énergie d'interaction mutuelle des couches s et p :

$$W_{01} = 12[g(4J-K)+(1-g)(4K-J)],$$

où J et K sont respectivement les intégrales directes et d'échange de Ve^{-r^2/r_0^2} entre un nucléon s et un nucléon p :

$$J = \frac{16V\lambda_0^3\lambda_1^5(2\lambda_0^2+1)}{[2(\lambda_0^2+\lambda_1^2)+4\lambda_0^2\lambda_1^2]^{\frac{5}{2}}}, \qquad K = \frac{16V\lambda_0^4\lambda_1^4}{[(\lambda_0^2+\lambda_1^2)(\lambda_0^2+\lambda_1^2+2)]^{\frac{5}{2}}}.$$

Pour la particule α, on ajuste ν_0 à la valeur $0,69.10^{-26}$ cm^{-2} de façon que le rayon quadratique moyen $(3/2\nu)^{1/2}$ ait la valeur $1,48.10^{-13}$ cm ([3]). On détermine les paramètres V et r_0 par les conditions que l'énergie de liaison T_0+W_0 ait la valeur expérimentale — 28,3 MeV et que cette énergie soit un minimum ; on trouve ainsi $V = -53,3$ MeV, $r_0 = 1,71.10^{-13}$ cm, et donc $\lambda_0^2 = 1$.

On cherche alors le minimum de l'énergie $T_0+W_0+T_1+W_1+W_{01}$ du noyau ^{16}O en faisant varier λ_0 et λ_1, pour plusieurs valeurs du paramètre g. On choisit la valeur $g = 0,237$ qui reproduit l'énergie de liaison expérimen-

---

([1]) E. P. WIGNER (Communication privée).

([2]) I. TALMI, *Helv. Phys. Acta*, 25, 1952, p. 185.

([3]) Cette valeur est en bon accord avec des mesures récentes de R. HOFSTADTER, R. MC. ALLISTER et E. WIENER (Communication privée).

tale — 128 MeV de ^{16}O. Ce minimum est atteint pour $\lambda_0 = 0,95$, $\lambda_1 = 0,79$. Ces nombres correspondent à un rayon quadratique moyen qui est le même que celui d'une sphère uniforme de rayon $2,90.10^{-13}$ cm, valeur parfaitement acceptable.

Le rayon de la couche s (qui varie comme $1/\lambda_0$) est donc augmenté de 5 % quand la particule α nue devient le cœur d'un noyau ^{16}O. Ce résultat pourrait donner un ordre de grandeur pour les déformations des couches internes par les nucléons extérieurs et pourrait permettre d'estimer la contribution de ces déformations aux moments quadrupolaires des noyaux.

D'autre part, pour ^{16}O, le rapport λ_1/λ_0 est 0,83 (au lieu de 1 pour un modèle à un seul puits parabolique). Le cœur s des noyaux de la couche $1p$ pourrait donc être nettement plus petit relativement à la couche p que dans le modèle à puits parabolique et, a *fortiori*, que dans le modèle à puits carré.

ÉLECTRICITÉ. — *Théorie de la vitesse de précipitation des particules submicroniques dans les champs électriques ionisés.* Note de M. **Marcel Pauthenier**, présentée par M. Eugène Darmois.

Soit un champ électrique ionisé E_0 analogue à ceux qu'on utilise dans la purification électrique des gaz; il est sillonné par des ions unipolaires rapides de vitesse KE_0.

1° Rappelons que pour une « grosse » particule sphérique de rayon a c'est le *bombardement direct des ions* qui est la cause prédominante de charge. Nous avons établi (¹) et contrôlé entre plusieurs millimètres et quelques microns de rayon la formule *complète* donnant dans ce cas le nombre d'ions captés au temps t :

$$(1)\qquad n = \frac{pE_0a^2}{e}\,\frac{t}{t+\theta} \qquad \text{où} \quad p = 1 + 2\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \qquad \text{et} \qquad \theta = \frac{1}{\pi K\rho}$$

(ε, pouvoir inducteur spécifique de la particule, K, mobilité des ions, $\rho = N_0e$, densité électrique ambiante; θ, durée d'acquisition de la demie charge; pour un conducteur, $p = 3$). Formule caractérisée *par un plafond de charge* pE_0a^2 *rapidement atteint* (fait fondamental pour les applications), et aujourd'hui classique. La discussion prévoyait ces formules valables pour $a > 1$ micron, sans limite supérieure.

Ces conclusions suffisaient pour les applications ordinaires de la précipitation électrique des poussières et des fumées, où les particules de rayon supérieur au micron constituent la quasi totalité de la masse de matière divisée à retenir.

Par ailleurs, la charge des particules par *agitation thermique des ions* a été

(¹) M. Pauthenier et Mme Moreau-Hanot, *J. de Phys.*, 3, 1932, p. 565 et réf.

abordée autrefois par W. Deutsch ([2]), Arendt et Kallmann ([3]) et d'autres, et traduite par des formules compliquées et pratiquement inutilisables. De plus, pour les particules submicroniques, les valeurs de la charge étaient trouvées très inférieures aux valeurs données par (1), qui par suite a prévalu puisque seule valable dans le domaine considéré comme intéressant, celui des « grosses » particules.

2° Depuis cette époque, le point de vue a évolué : l'hygiène s'inquiète des particules *submicroniques* dans l'atmosphère des ateliers ; l'atmosphère terrestre elle-même est un objet de préoccupations. Or l'analyse électrique des aérosols est un moyen d'étude puissant, un moyen de protection aussi, et il paraît nécessaire aujourd'hui, où nous avons le contrôle du microscope électronique, de porter plus loin les recherches dans le domaine des microparticules.

La cause prépondérante de la charge des particules submicroniques est *l'agitation thermique des ions*. Ce problème peut être abordé simplement par la formule de Boltzmann appliquée aux ions : il suffit d'écrire que la concentration N des ions $(+e)$ au niveau de la particule (conductrice) satisfait à la relation classique $N = N_0\,\varepsilon^{-W/kT}$. Pour des raisons discutées ailleurs, nous négligeons dans l'expression de W le champ E_0 responsable du bombardement ionique direct et l'effet d'image électrique, qui consiste seulement à annexer les ions incidents.

La concentration de l'atmosphère ionisée au voisinage de la particule dépend de l'énergie potentielle d'un ion en présence des n charges déjà acquises, soit (ne/r) [H. J. White ([4])], mais aussi de celle du doublet ([5]), soit $(E_0 ea^3 \cos\alpha/r^2)$, qui traduit l'effet des plages induites par le champ sur la particule.

En appelant c la vitesse quadratique moyenne des ions, qui déterminerait sur l'unité de surface $Nc/\sqrt{6\pi}$ impacts/sec, et décomposant la surface de la particule en zones axées sur le champ, on obtient

$$\frac{dn}{dt} = \sqrt{\frac{2\pi}{3}}\, a^2 c N_0 \int_0^{\pi} \varepsilon^{-\frac{1}{kT}\left(E_0 ea\cos\alpha + \frac{ne^2}{a}\right)} \sin\alpha \, d\alpha\,; \tag{2}$$

$$n = \frac{akT}{e^2}\,\mathcal{L}\left(1 + \frac{\sqrt{8\pi}}{3}\,\frac{acN_0e^2}{kT}\,\frac{\operatorname{Sh}A}{A}\,t\right), \tag{3}$$

en posant $A = E_0 ea/kT$. La fonction de A traduit l'effet de doublet, négligeable pour les plus fines particules de l'étude actuelle.

La formule (3) permet de calculer dans la précipitation électrique des micro-particules des singularités jusqu'ici inexplicables.

([2]) *Ann. de Phys.*, 1922, p. 335.

([3]) *Zeits. f. Phys.*, 35, 1925, p. 42.

([4]) A. I. E. E., *Trans.*, 70, 1951, p. 1186.

([5]) C. DAVIES, *Proc. Phys. Soc.*, 57, 1945, p. 259.

OPTIQUE ÉLECTRONIQUE. — *Détermination précise des éléments cardinaux dans les lentilles à convergence forte*. Note (*) de M. **Michel-Yves Bernard**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous indiquons une méthode de calcul fournissant les valeurs précises des éléments cardinaux des lentilles à convergence forte ([1]) grâce à une représentation très fidèle pour le potentiel. Les formules obtenues montrent que la représentation plus sommaire par une courbe rectangulaire peut être conservée à condition d'adopter une longueur « fictive » convenable.

1. Nous allons déterminer les éléments cardinaux d'une lentille à convergence forte; nous utilisons les notations indiquées dans deux Notes précédentes ([2]). Nous cherchons les éléments cardinaux d'une demi-lentille, convergente dans le plan Ozx et divergente dans le plan Ozy. Les caractéristiques de la lentille complète s'obtiendront ensuite en utilisant les lois d'association classiques des systèmes centrés.

Nous partirons de la fonction caractéristique $k(z)$, définie antérieurement et dont la figure précise l'allure. Nous la représenterons par un palier, d'ordonnée K_1 et de longueur $2z_0$, terminé par deux demi-courbes en cloche, d'équation;

$$-\infty < z < -z_0 : \quad \frac{K_1}{\left[1+\left(\frac{z+z_0}{b}\right)^2\right]^2}, \qquad z_0 < z < +\infty : \quad \frac{K_1}{\left[1+\left(\frac{z-z_0}{b}\right)^2\right]^2},$$

Ce modèle représente fort bien les résultats expérimentaux. Il dépend de deux paramètres, z_0 et b que nous calculerons en écrivant que l'aire S, délimitée par la courbe et l'axe des z est exactement représentée; en effet, cette aire représente, à un facteur multiplicatif près, la convergence de la lentille lorsqu'elle est « faible ». Nous ferons ensuite coïncider les pentes maximum P de la courbe réelle et de la courbe approchée. Nous faisons ainsi coïncider les deux courbes au voisinage de leur point d'inflexion. Ces deux conditions nous conduisent à

$$S = K_1\left(2z_0 + \frac{\pi}{2}b\right), \tag{1}$$

$$P = \frac{25\sqrt{5}}{54}\frac{K_1}{b}. \tag{2}$$

2. Il est possible d'intégrer les équations des trajectoires et de calculer les éléments cardinaux.

(*) Séance du 7 mars 1955.

([1]) E. D. Courant, M. S. Livingston et H. S. Snyder, *Phys. Rev.*, 88, 1952, p. 1190.

([2]) M.-Y. Bernard, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 185 et 902.

On trouve :

$$\frac{a}{f_x} = \beta \sin\beta\lambda \left[\left(\frac{\sin\omega_1 \frac{\pi}{2}}{\omega_1} \right)^2 + \frac{\cos^2\omega_1 \frac{\pi}{2}}{1-\omega_1^2} \right] - \frac{a}{b}\, \frac{\sin\omega_1\pi}{\omega_1} \cos\beta\lambda,$$

$$\frac{a}{f_y} = -\beta\, \mathrm{sh}\,\beta\lambda \left[\left(\frac{\sin\omega_2 \frac{\pi}{2}}{\omega_2} \right)^2 + \frac{\cos^2\omega_2 \frac{\pi}{2}}{1-\omega_2^2} \right] - \frac{a}{b}\, \frac{\sin\omega_2\pi}{\omega_2} \mathrm{ch}\,\beta\lambda,$$

$$\frac{Z_{F_x}}{a} = \frac{\lambda}{2} + \frac{f_x}{a} \left[\beta \sin\beta\lambda \left[\frac{1}{\omega_1^2} - \frac{1}{1-\omega_1^2} \right] \frac{b \sin\omega_1\pi}{2a} - \cos\beta\lambda \cos\omega_1\pi \right],$$

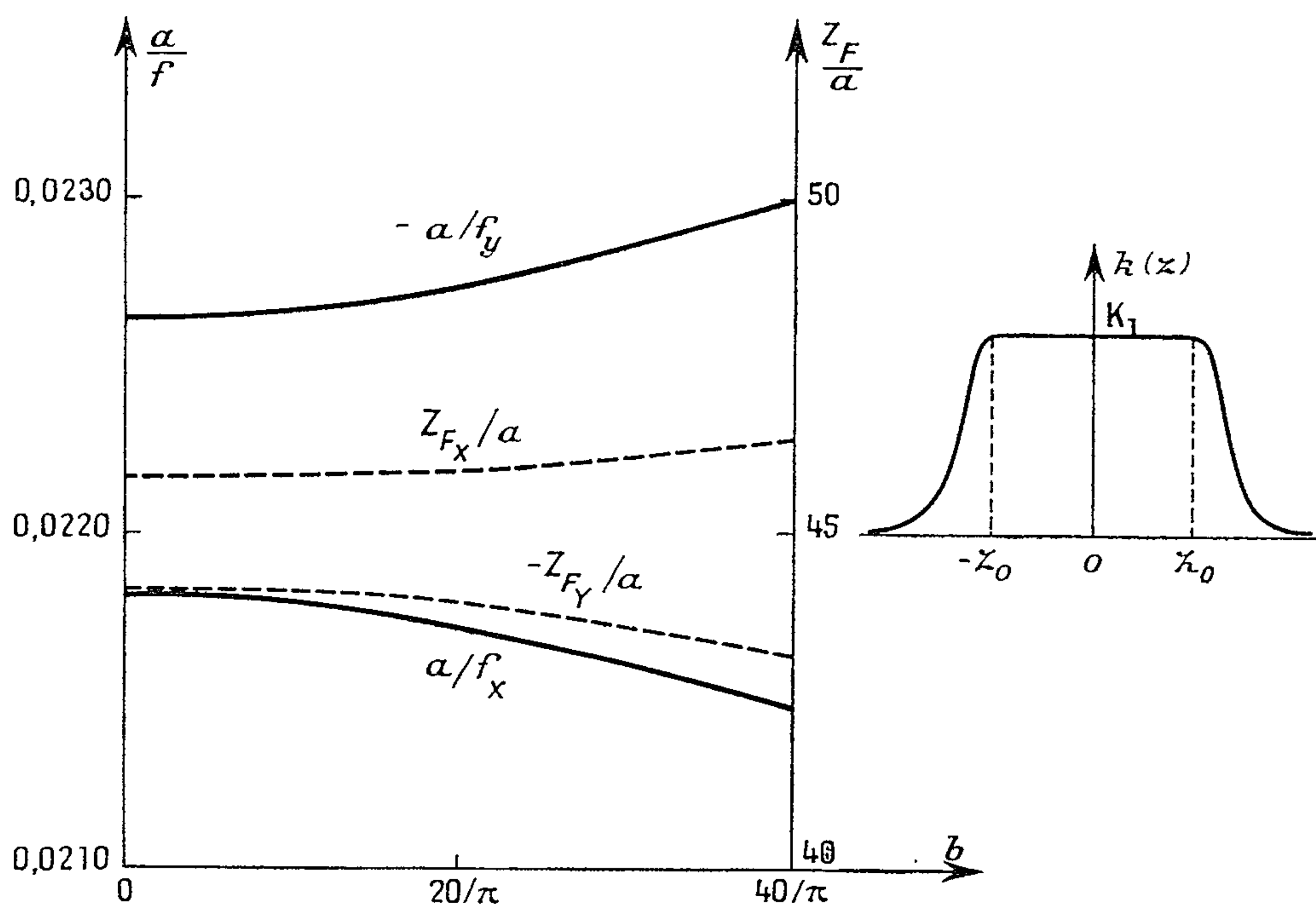
$$\frac{Z_{F_y}}{a} = \frac{\lambda}{2} + \frac{f_y}{a} \left[-\beta\, \mathrm{sh}\,\beta\lambda \left[\frac{1}{\omega_2^2} - \frac{1}{1-\omega_2^2} \right] \frac{b \sin\omega_2\pi}{2a} - \mathrm{ch}\,\beta\lambda \cos\omega_2\pi \right],$$

avec les notations complémentaires :

$$\lambda = \frac{2z_0}{a}, \qquad \omega_1^2 = 1 + \left(\frac{b}{a}\right)^2 \beta^2, \qquad \omega_2^2 = 1 - \left(\frac{b}{a}\right)^2 \beta^2.$$

a est l'ouverture de la lentille (rayon maximum du faisceau admissible). Dans le cas des lentilles magnétiques, $\beta^2 = \mu_0 K_1 (\sqrt{2e/M})(nI\sqrt{\Phi_0})$, nI étant le nombre d'ampère-tours qui alimentent l'un des pôles, e et M la charge et la masse des particules d'énergie Φ_0 qu'il s'agit de focaliser, K_1 un coefficient voisin de l'unité, qui dépend de la forme des pièces polaires (3).

Dans le cas des lentilles électriques, $\beta^2 = K_1(\Phi_1\, \Phi_0)$, Φ_1 étant le potentiel d'alimentation d'une des électrodes.



(3) M.-Y. BERNARD, *Ann. Phys.*, 9, 1954, p. 633.

3. Considérons l'exemple d'une lentille pour laquelle $S = 20 K_1$ et $\beta = 1/15$; sous forme magnétique, elle conviendrait pour des protons de 50 MeV avec $nI = 1800$ a. t. L'ouverture est de 4 cm. La condition (1) déterminerait z_0 dès que b serait connu à partir de la condition (2) qui exige des déterminations expérimentales. Nous allons étudier l'influence de b en faisant varier ce paramètre de o (dans ce cas, la courbe représentant la fonction caractéristique est rectangulaire) jusqu'à sa valeur extrême $40/\pi$ (dans ce cas le palier disparaît, la fonction caractéristique est représentée par une seule courbe en cloche). Les valeurs des convergences et des abscisses des foyers sont représentées, en fonction de b sur la figure ci-dessus.

L'influence de b est donc faible. La variation de la convergence entre les cas extrêmes est de l'ordre de 1,5 %.

Le modèle rectangulaire ($b = 0$) est donc très correct, mais il ne faut pas y introduire des dimensions brutes de la lentille. Au contraire, sa longueur doit être choisie de façon que l'aire de la courbe réelle soit respectée.

Nous pouvons donc envisager l'emploi du modèle rectangulaire ainsi adapté pour déterminer les aberrations des lentilles à forte convergence.

PHOSPHORESCENCE. — *Sur la loi fondamentale de sortie des pièges.* Note (*) de M. Daniel Curie, présentée par M. Jean Cabannes.

On envisage souvent la libération d'un électron piégé comme une activation progressive du piège, avec équilibre de Boltzmann des électrons dans les pièges. Mais en réalité à l'équilibre le corps phosphorescent n'est plus excité et les pièges sont vides. En considérant un *équilibre de régime* au lieu d'un équilibre vrai, on parvient cependant à justifier la loi fondamentale (1).

1. On admet qu'un électron tombé dans un piège le quitte lorsqu'il a reçu une énergie d'activation thermique E, que l'on identifie en pratique à la profondeur du piège au dessous de la bande de conductibilité. On pose avec Mott, Randall et Wilkins [1] l'expression suivante de la probabilité de sortie

$$p = s\,e^{-\frac{E}{kT}} \qquad (s \approx \text{const.}). \tag{1}$$

La durée moyenne de séjour dans le piège (soit, approximativement, la durée s'écoulant entre l'excitation et l'émission lumineuse) est $\tau = 1/p$.

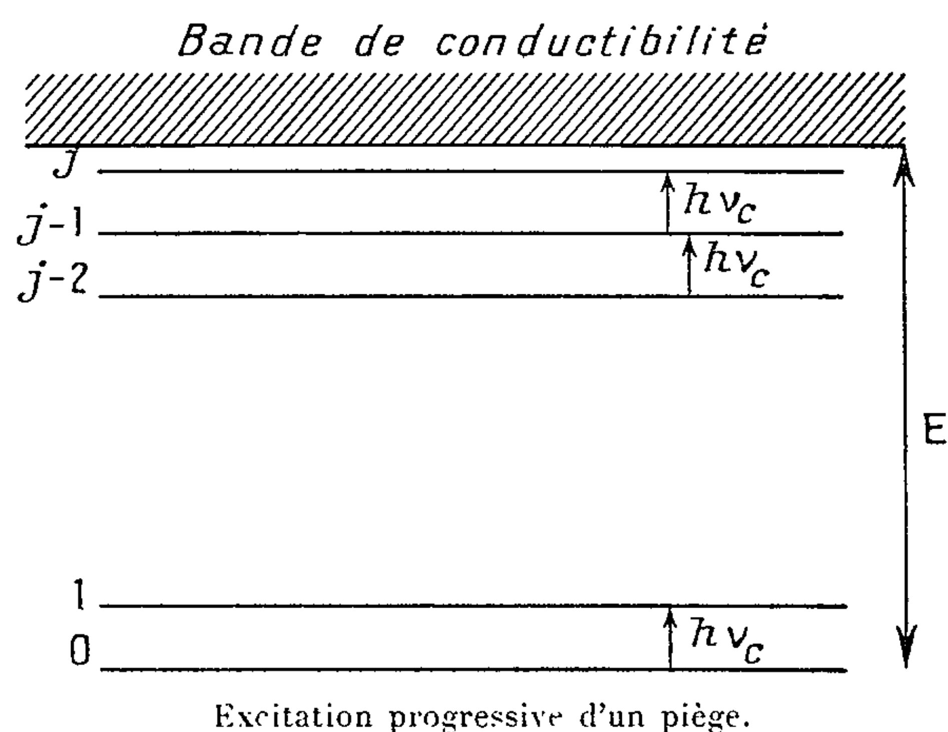
Cette loi semble bien vérifiée par l'expérience. L'interprétation usuelle s'en effectue en admettant un équilibre de Maxwell-Boltzmann des électrons dans les pièges [1], p étant proportionnelle au nombre d'électrons ayant acquis l'énergie E au-dessus du fond du piège. Cette façon de voir correspond bien,

(*) Séance du 28 mars 1955.

(1) N. F. Mott, *Electronic Processes in Ionic Crystals*, 1948, p. 108 et 136; J. T. Randall et M. H. F. Wilkins, *Proc. Roy. Soc.*, A 184, 1945, p. 372.

grosso modo, au phénomène, mais soulève diverses objections que nous allons examiner.

2. Elle implique l'existence d'un grand nombre de niveaux dans le piège, permettant l'activation progressive de celui-ci. J'ai ainsi proposé [2] un modèle de pièges « en oscillateur » à niveaux équidistants, espacés de $h\nu_c$, ν_c étant la fréquence caractéristique de cet oscillateur.



Excitation progressive d'un piège.

Au contraire, avec le modèle « hydrogénoïde » des pièges [3], proposé pour les pièges liés au réseau cristallin (0,3 eV dans ZnS), la sortie a lieu par absorption en un seul coup de l'énergie E. Le modèle « oscillateur » est proposé pour les pièges liés à une impureté (pièges responsables de la phosphorescence visible, de profondeur 0,5 à 1 eV).

3. Considérons donc un piège « en oscillateur ». Admettons que l'absorption d'un seul phonon suffise pour amener le piège du niveau i au niveau $i+1$. Soient A et E les probabilités d'absorption et d'émission :

$$\mathrm{A} = \sigma \frac{1}{e^{\frac{h\nu_c}{kT}} - 1}, \qquad \mathrm{E} = \sigma\left[1 + \frac{1}{e^{\frac{h\nu_c}{kT}} - 1}\right] \qquad (\sigma = \text{const.}).$$

Soit n_i le nombre de pièges sur le niveau i :

$$\frac{dn_0}{dt} = -\mathrm{A}n_0 + \mathrm{E}n_1,$$

$$\frac{dn_1}{dt} = \mathrm{A}n_0 - (\mathrm{A} + \mathrm{E})n_1 + \mathrm{E}n_2,$$

$$\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots ;$$

$$\frac{dn_{j-1}}{dt} = \mathrm{A}n_{j-2} - (\mathrm{A} + \mathrm{E})n_{j-1} + \mathrm{E}n_j,$$

$$\frac{dn_j}{dt} = \mathrm{A}n_{j-1} - (\alpha + \mathrm{E})n_j,$$

---

[2] *J. Phys. Rad.*, 12, 1951, p. 926.

[3] D. Curie, *loc. cit.*, p. 924; *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 579; *Compte rendu Congrès de Cambridge* (*British J. App. Phys.*, 6, 1955, supplément n° 4, p. 88).

α, probabilité de la transition du niveau j vers la bande de conductibilité; on admet qu'un électron arrivé dans la bande quitte le piège.

Il y a un certain parallélisme avec l'activation des molécules par suite de chocs favorables successifs. Mais l'idée d'un équilibre de Boltzmann entre les pièges n'est pas correcte : en toute rigueur, l'équilibre est atteint quand les pièges sont vides, $n_i \equiv 0$. Cependant il s'établit un équilibre de régime dans lequel

$$n_i = x_i e^{-pt},$$

p étant la plus petite des racines du déterminant caractéristique du système ci-dessus. L'on trouve

$$(2) \qquad p = \sigma f e^{-\frac{E}{kT}}, \qquad f \approx 1 - e^{-\frac{h\nu_c}{kT}}.$$

L'expression (2) est valable dès que j est assez grand pour

$$e^{j\frac{h\nu_c}{kT}} \gg j,$$

condition largement réalisée dans un piège de profondeur 0,5 à 1 eV.

Même lorsque l'équilibre de régime est atteint, on n'a d'ailleurs pas une répartition de Boltzmann : celle-ci n'a lieu qu'approximativement et pour les niveaux les plus bas.

CHIMIE-PHYSIQUE. — *Sur la dissociation ionique de l'acétate de cuivre par la méthode d'absorption optique.* Note (*) de M. **Yves Doucet** et Mme **Ginette Watelle Marion**, présentée par M. Eugène Darmois.

Les mesures d'absorption des solutions aqueuses d'acétate de cuivre s'expliquent par une dissociation partielle en deux échelons, avec formation de l'ion intermédiaire $CuAc^+$. Les coefficients d'extinction molaires ont été déterminés pour une longueur d'onde de 0,67 μ. Par déplacement des équilibres on obtient celui de la molécule $CuAc_2$ et celui de l'ion Cu^{++}.

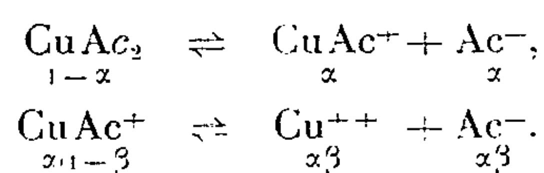
Parallèlement aux mesures de dissociation ionique de l'acétate de cuivre en solution aqueuse, par la méthode de conductibilité [1] nous avons effectué dans le même but, des mesures de coefficients d'extinction molaires. Les densités optiques sont déterminées à 20° C au voisinage d'une longueur d'onde moyenne de 0.67 μ. Les solutions préparées comme précédemment [1] sont additionnées d'acide acétique ($c = 0,140$ mol/l). De cette façon on supprime l'hydrolyse sans compliquer les mesures d'absorption.

La courbe obtenue a l'allure ci-contre. Elle se compose de deux parties dont les pentes sont nettement différentes. Il y a lieu de garder la dissociation en

(*) Séance du 4 avril 1955.

(1) Y. Doucet et R. Cogniac, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 968.

deux échelons

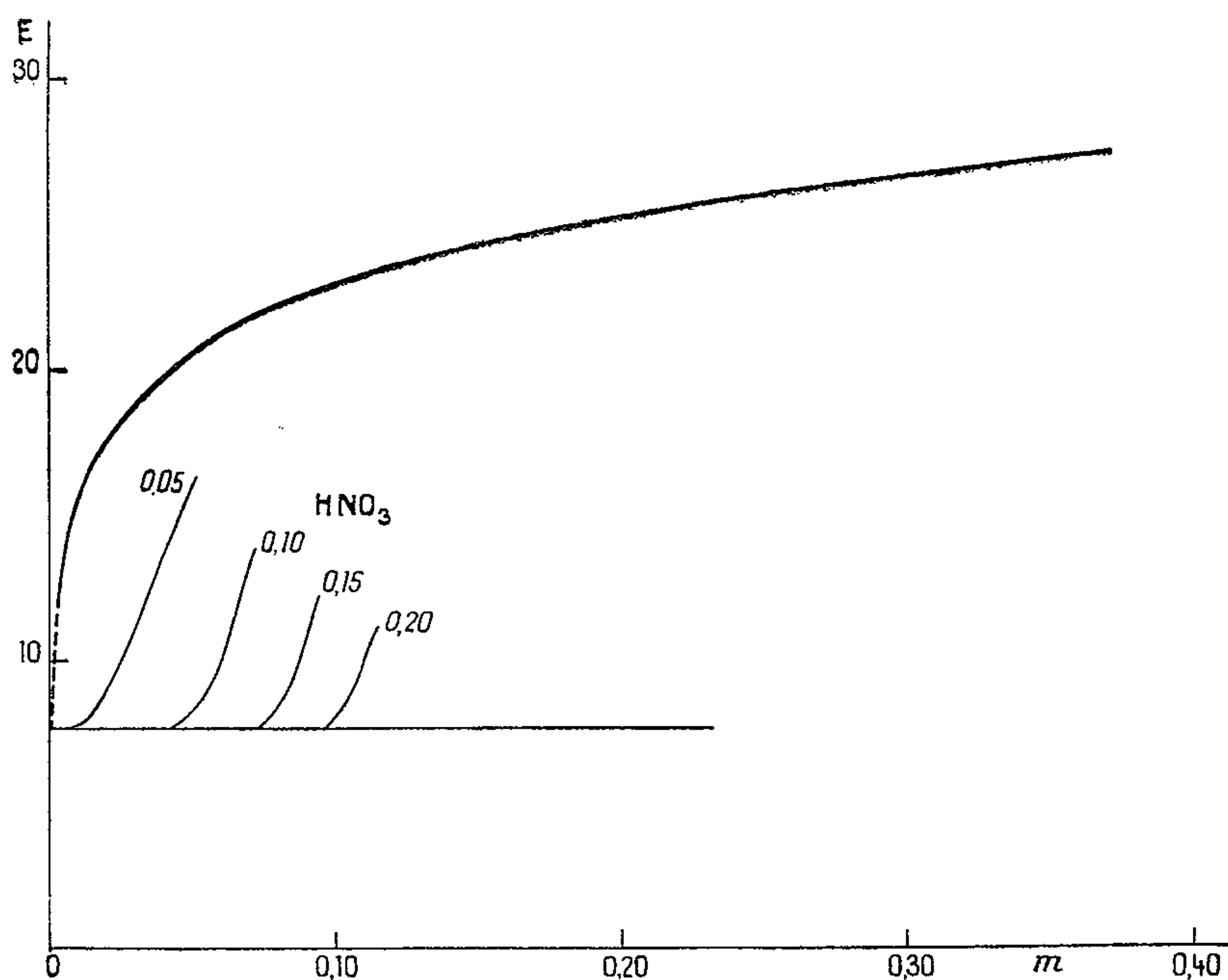


$$\underset{1-\alpha}{\mathrm{CuAc_2}} \rightleftharpoons \underset{\alpha}{\mathrm{CuAc^+}} + \underset{\alpha}{\mathrm{Ac^-}},$$
$$\underset{\alpha(1-\beta)}{\mathrm{CuAc^+}} \rightleftharpoons \underset{\alpha\beta}{\mathrm{Cu^{++}}} + \underset{\alpha\beta}{\mathrm{Ac^-}}.$$

Soit ε le coefficient d'extinction relatif à la molécule non dissociée, ε^+ celui de l'ion intermédiaire $CuAc^+$, et ε^{++} celui de l'ion Cu^{++}. Désignons par δ la densité optique, à travers une cuve d'épaisseur x cm, pour une solution de molalité m. On a

$$\frac{\delta}{mx} = E = (1-\alpha)\varepsilon + \alpha(1-\beta)\varepsilon^+ + \alpha\beta\varepsilon^{++}.$$

Le premier problème consiste à trouver les valeurs des trois coefficients. On peut remarquer que l'extrapolation à l'origine ($\alpha = \beta = 1$) donnerait ε^{++} et l'extrapolation pour m très grand ($\alpha = \beta = 0$) fournirait ε. Mais ces deux extrapolations sont pratiquement impossibles. Ajoutons des ions H^+ par de l'acide nitrique qui ne complexe pas l'acétate et pour lequel les ions NO_3^- n'absorbent pas. Les équilibres sont déplacés vers la droite, et à la limite $m = 0$, on obtient l'absorption des ions Cu^{++}. Les courbes ci-contre montrent que



$\varepsilon^{++} = 7,6$. Faisons maintenant régresser les équilibres par addition d'ions Ac^- provenant d'un acétate fortement dissocié comme NaAc. Les courbes se relèvent et, aux grandes concentrations, tendent toutes vers une limite commune qui est $\varepsilon = 41,9$. Enfin pour trouver ε^+ nous faisons l'hypothèse $\beta = 0$ aux grandes concentrations en extrapolant les résultats obtenus en solution saturée. Il reste

$$K_1 = \frac{m\alpha^2}{1-\alpha} f_{Ac}^2, \qquad E = 41,9 - (41,9 - \varepsilon^+)\alpha,$$

f_{Ac} désigne le coefficient d'activité des ions Ac^- ou $CuAc^+$ pour la force ionique $m\alpha$. Écrivons que la différentielle de K_1 est nulle. On obtient une équation en dE/dm, grandeur mesurable sur la courbe expérimentale. La moyenne des valeurs trouvées de cette façon est $\varepsilon^{-} = 17,5 \pm 0,2$. En fin de compte

$$E = 41,9 - 24,4\,\alpha - 9,9\,\alpha\beta,$$

Pour trouver K_2, faisons l'hypothèse provisoire $\alpha = 1$ aux grandes dilutions. Tirons β de (1) et, avec la première approximation de Debye-Hückel calculons K_2. L'extrapolation à l'origine de la courbe obtenue passe par $K_2 = (3,3 \pm 0,05).10^{-3}$. D'où la deuxième relation

$$\frac{m\alpha\beta(1+\beta)}{1-\beta} f_{Cu} = 3,3.10^{-3}. \tag{2}$$

Les équations (1) et (2) fournissent, par approximations successives, α et β tant que β n'est pas trop petit ($m < 0,05$). Ces premières valeurs permettent le calcul de K_1. On a

$$\frac{m\alpha^2(1-\beta^2)}{1-\beta} f_{Ac}^2 = 0,114 \pm 0,004. \tag{3}$$

Enfin (1) et (3) donnent α et β pour $m > 0,05$. Ci-dessous le tableau des résultats.

m..........	0,002	0,005	0,01	0,05	0,08	0,10	0,15	0,20	0,30	0,366
E..........	11,7	14	15,7	20,6	22,2	23	24	25,3	26,5	27,3
α..........	1	0,974	0,949	0,824	0,770	0,745	0,704	0,67	0,63	0,61
β..........	0,587	0,430	0,320	0,148	0,12	0,10	0,06	0,04	0,01	0,0

Ces valeurs confirment celles que nous avons calculées à partir des mesures de conductibilité, compte tenu de la différence de température. On voit que pour les concentrations plus grandes que 0,1 M, il faut considérer l'acétate de cuivre comme étant un électrolyte moyennement fort du type I-I s'écrivant (CuAc)Ac. Il n'y a pas d'ions cuivre libres dans ces solutions.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur le mécanisme de formation des laques colorées obtenues avec l'acide aurine-tricarboxylique en présence d'ions trivalents. Étude comparée des ions* Fe^{3+}, Al^{3+} et Ga^{3+}. Note (*) de MM. **Émile Rinck** et **Pierre Feschotte**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude spectrophotométrique du mode de formation des laques produites par l'acide aurine-tricarboxylique en présence des ions fer (III), aluminium et gallium permet de conclure que ce sont les ions, non les hydroxydes correspondants qui participent à la réaction quand le pH est inférieur à 5.

Le facteur le plus étudié en vue de la mise au point du dosage de petites quantités d'aluminium par l'aluminon ou sel ammoniacal de l'acide aurine-tricarboxylique, est sans doute le pH du milieu. D'abondantes références

(*) Séance du 4 avril 1955.

aux indications souvent contradictoires signalent la difficulté qu'éprouvent les auteurs à obtenir une coloration stable et à empêcher les précipitations.

Nous avons cherché à préciser l'évolution en fonction de l'acidité et du temps, des laques données par Fe^{3+}, Ga^{3+} et Al^{3+} dont les pH de précipitation commençante sont fort différents. Dans notre étude, les différentes valeurs de l'acidité ont été fixées par des proportions variables des constituants donnant les tampons chloracétiques, acétiques et biphtaliques. Les figures 1 et 2 résument les valeurs des extinctions obtenues, toutes concentrations égales, par les laques étudiées et le réactif seul, en fonction du pH et du temps.

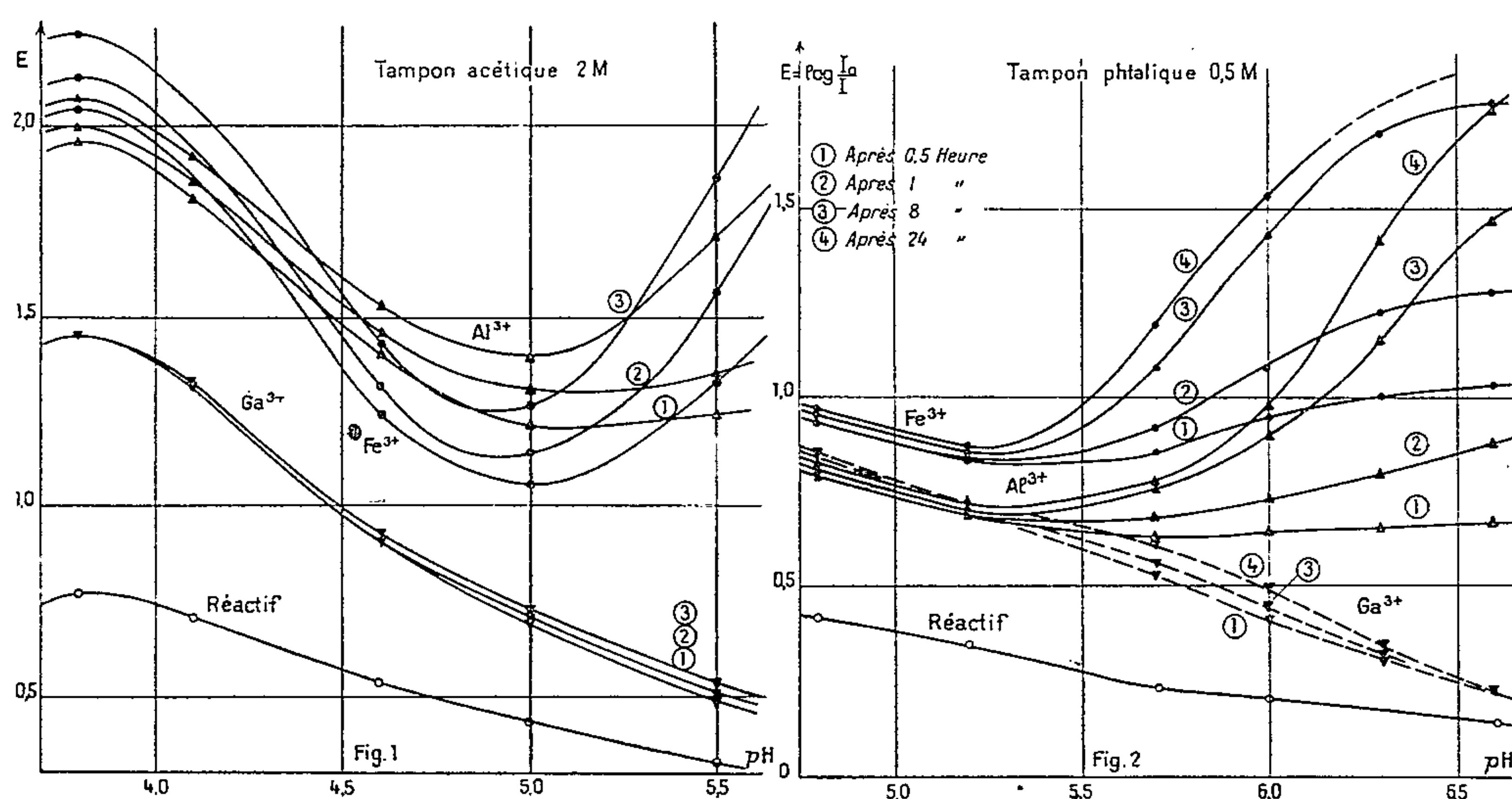


Fig. 1
Fig. 2

Influence de l'acidité. — Le réactif aluminon donne un maximum d'extinction correspondant au pH 3,8. En milieu plus acide, cette extinction diminue rapidement avec le pH et le réactif précipite. Aux approches de la neutralité, la coloration s'affaiblit lentement. En présence des ions étudiés, deux régions produisent une vive coloration : le premier maximum (en tampon acétique, *fig.* 1) se produit pour les trois ions pour une même valeur du pH, soit 3,8 : il semble donc qu'il ne dépende que du colorant seul. Les laques ainsi obtenues restent limpides plusieurs jours. A partir du pH 5, un autre maximum s'amorce pour le fer et l'aluminium, mais pas pour le gallium. Les laques produites dans ces conditions précipitent facilement.

Influence du temps. — L'ensemble des courbes portant les n°s 1, 2, 3 et 4 se rapporte à des mesures d'extinction faites respectivement après 0,5, 1, 8 et 24 h. A pH 3,8, on note une valeur constante pour la laque du gallium, tandis que celles du fer et de l'aluminium croissent très lentement. En milieu moins acide, à partir de pH 5,0, les extinctions augmentent régulièrement avec le temps, avec des vitesses qui décroissent

fortement du fer au gallium. Ce dernier ne réagit que très faiblement.

Il résulte de ces données que jusqu'à pH 5, la formation de la laque est indépendante du seuil de précipitation de l'hydroxyde. En effet, en solution 10^{-3} moléculaire, les ions étudiés précipitent dans l'ordre Fe^{3+} (pH 2,5), Ga^{3+} (pH 3,1) et Al^{3+} (pH 3,9); ces différences n'apparaissent pas dans le maximum d'extinction qui se place à pH 3,8 pour les trois laques comme pour le colorant seul. Nous avons constaté sur des solutions de sel ferrique que la précipitation de l'hydroxyde, même sous forme colloïdale, s'accompagne d'un masquage de la réaction avec l'aluminon. On trouvera sur la figure 3 l'évolution de l'extinction en fonction

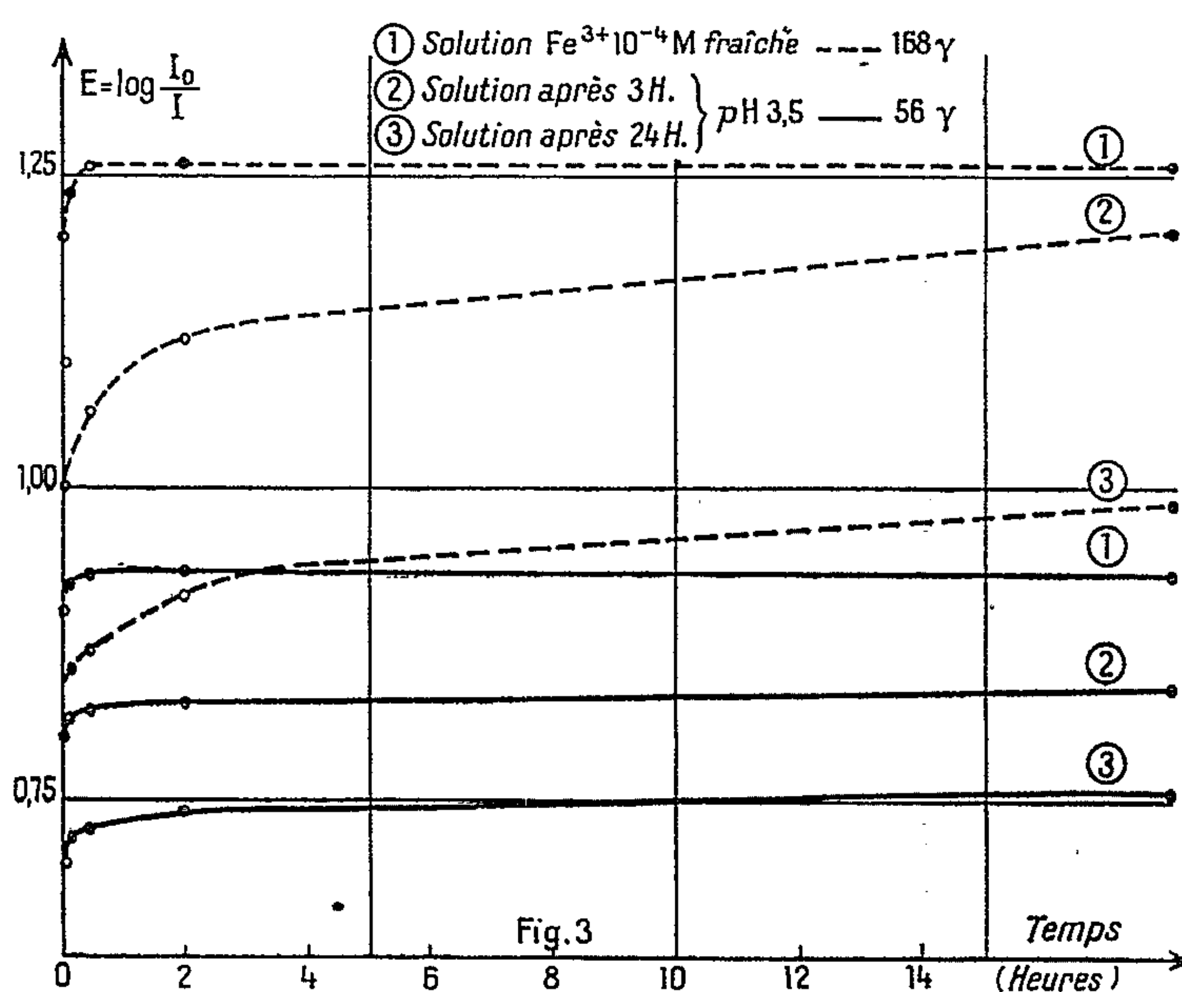


Fig. 3

du temps, de laques préparées à partir d'une solution 10^{-4} M de sulfate ferrique fraîche ou après un vieillissement de 3 et 24 h. On constate que seule la solution fraîche donne une laque d'extinction constante, tandis que les laques provenant de solutions plus vieilles évoluent en conservant une extinction beaucoup plus faible. Le développement est d'autant plus lent que la précipitation d'hydroxyde dans la solution ferrique initiale est plus avancée. La valeur limite stable obtenue avec la solution fraîche n'est pas atteinte même après 24 h.

La formation de laques colorées de l'aluminon avec le fer, le gallium et l'aluminium semble donc se faire selon des mécanismes différents suivant l'acidité : à pH 3,8, la rapidité de combinaison de l'aluminon avec les ions métalliques rend probable l'existence d'un composé défini. A pH 6,5, la réaction beaucoup plus lente et accompagnée de précipitation, suggère la formation d'un composé d'adsorption. Nous préciserons ultérieurement la formule des composés obtenus.

MINÉRALOGIE. — *Constatations sur la filiation des alumines.*
Note (*) de M. **Charles Alexanian**, présentée par M. René Perrin.

La reconnaissance des différentes phases de l'alumine a été faite jusqu'à maintenant, plus particulièrement, par la diffraction des rayons X. Cette méthode d'investigation est certainement nécessaire pour effectuer une telle reconnaissance, mais lorsqu'elle est employée seule, elle n'est pas suffisante.

J'ai suivi la filiation détaillée de trois alumines industrielles françaises, A, B et C, en fonction de la température, en employant simultanément la diffraction X, la déshydratation et l'analyse thermique différentielle.

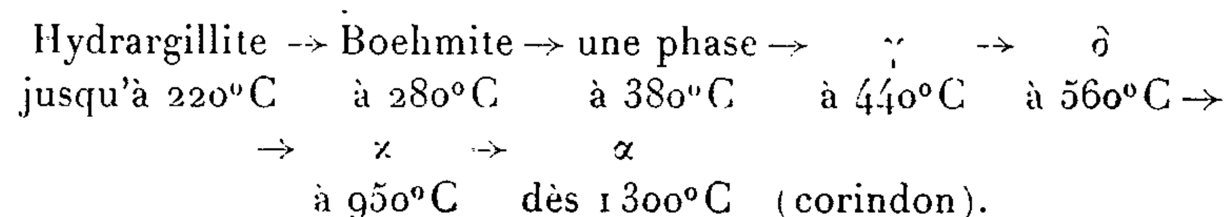
Ces trois alumines se sont révélées des trihydrates à la température ordinaire; l'application des trois méthodes, mentionnées ci-dessus, a précisé la nature de leur structure minéralogique sans aucune ambiguïté : A(hydrargillite), B(hydrargillite), C(bayerite); avec 34,62 % de H_2O pour A et B, formées exclusivement de $Al(OH)_3$; et 33,16 % de H_2O pour C qui contient 4 % environ de silice libre (quartz) comme impureté que j'ai pu séparer ensuite par sédimentation. Cela étant, j'ai préparé de chacune de ces trois alumines, broyées et passées à un même tamis extra-fin (particules inférieures de 30 μ), 22 lots (66 lots, en tout) dont chacun ne pesait pas plus de 200 mg. Je les ai déshydraté, ou calciné suivant le cas, pendant 3 h dans un four à résistance aux températures suivantes :

Lot n°	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
Température (°C)...	100	200	220	250	280	300	380	450	500	550	600
Lot n°	12.	13.	14.	15.	16.	17.	18.	19.	20.	21	22.
Température (°C)...	700	800	900	950	1000	1050	1150	1200	1250	1300	1400

Le choix de ces températures a été fait d'après l'allure des courbes de déshydratation et de l'analyse thermique différentielle des trois courbes trihydrates en question. L'enregistrement des spectres X a été effectué au moyen d'un diffractomètre à compteur Geiger-Müller. Les 66 échantillons ont été examinés ainsi dans les mêmes conditions opératoires.

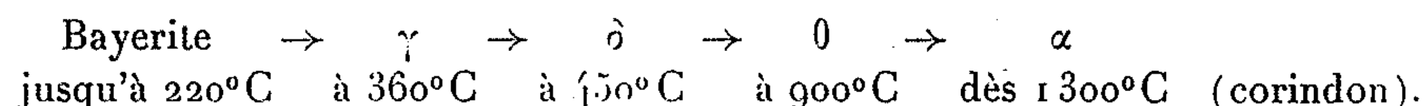
Ces trois séries des 22 enregistrements X ont été placées ensuite côte à côte dans le but de suivre la modification respective des alumines A, B et C entre 20 et 1 400°C. On constate alors que : 1° les deux séries A et B sont absolument identiques; c'est la filiation à partir de l'hydrargillite; 2° la série C en diffère nettement; il s'agit en effet, de la filiation à partir de la bayerite; 3° pour ces deux sortes de filiation, les phases *réellement existantes* sont

a. Au départ de l'hydrargillite (gibbsite) :



(*) Séance du 4 avril 1955.

b. Au départ de la bayerite :



L'intervalle de température de 360°C à 900°C correspond à la zone des γ avec grossissement continu des cristaux qui s'organisent de mieux en mieux.

4° L'existence de ces phases est en *parfait accord* avec l'emplacement des intervalles de stabilisation thermique sur la courbe de déshydratation d'une part, et sur celle de l'analyse thermique différentielle, d'autre part; ils sont précédés par les zones « perturbées » (phénomène endothermique ou exothermique) de ces courbes qui expriment les modifications de structure encore en cours (ce sont des phases en voie de formation) dues à l'élévation de la température. Ces zones perturbées sont à éviter pour la définition *précise* d'une phase *réelle*.

5° H. C. Stumpf, Allen S. Russel, J. W. Newsame et C. M. Tucker d'une part ([1]), et Honoré Thibon, Jacques Charrier et Robert Tertian d'autre part ([2]), ont signalé des filiations assez différentes. Ces auteurs les ont déduit uniquement des spectres X obtenus par voie photographique. On a même cru y reconnaître de nouvelles phases ([2]), comme $\varkappa'$ et δ_1; et d'autres phases encore : λ, μ, ξ et ν qui ont été indiquées par J. M. Cowley ([3]) en faisant appel à la diffraction électronique; mais il s'agit là, *en réalité*, de mélanges bi-phasiques en proportions variables, examinés par ces auteurs à un stade *transitoire* entre deux phases réelles successives.

6° Du reste, des impuretés minimes souvent inévitables (Na_2O, K_2O, Li_2O, SiO_2...) peuvent se combiner à l'alumine à partir de 600°C pour donner naissance dans les spectres X à des raies de diffraction, étrangères aux phases réelles de l'alumine. R. R. Ridgway, A. A. Klein et W. J. O'Leary ([4]) ont considéré jadis comme phase, le corps cristallisé résultant de la combinaison d'une molécule de K_2O avec douze molécules de Al_2O_3.

7° En définitive, je n'ai obtenu qu'un nombre limité de phases *bien définies* au départ de l'hydrargillite et de la bayerite en fonction de la température. Entre autres, je révèle dans le cycle de l'hydrargillite au corindon, une phase à 380°C qui est une alumine à 1/2 molécule de H_2O ayant encore la structure de la boehmite. Cette phase *particulière* était déjà annoncée par Louis Blanchin, Boris Imelik et Marcel Prettre ([5]) et infirmée ensuite par Robert Tertian et Denis Papée ([6]). Cette constatation nouvelle mérite d'être signalée.

([1]) *Ind. and Eng. Chem.*, 42, 1950, p. 1398.

([2]) *Bull. Soc. Chimique*, mémoire n° 95, 1951.

([3]) *Acta crystallographica*, 6, 1953, p. 846.

([4]) *Transac. Electr. Chem. Soc.*, 70, tiré à part, 1936.

([5]) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1025.

([6]) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1565.

GLACIOLOGIE. — *L'incorporation des éboulis dans la glace.*
Note (*) de M. **Louis Lliboutry**, transmise par M. Louis Néel.

Observation dans les Andes de Santiago de petits glaciers totalement recouverts, très riches en moraines internes, et qui ne sont nullement des culots de glace morte, reste d'anciens glaciers.

Nous avons étudié dans les Andes du Chili central des glaciers recouverts dans leur partie basse, en particulier celui de La Rinconada, à la naissance du Rio Blanco [Massif du Nevado Juncal (1); 2 km de long, altitudes extrêmes 4500 et 4000 m, versant Nord], et celui du Taco, à la naissance du Rio Cachapoal (versant Sud des Picos del Barroso; 14 km de long; altitudes extrêmes : 5100 et 2600 m). Leur moraine superficielle est une moraine d'ablation, provenant de l'accumulation de strates de débris annuelles. Pour une certaine épaisseur, les débris forment brusquement une couverture protectrice continue sur la glace au lieu de s'y creuser des trous. Les débris deviennent beaucoup plus abondants et présentent une structure particulière dans de petits glaciers entièrement recouverts situés au pied d'abrupts et de pentes d'éboulis raides (porphyrites à grain fin, argiles). Nous en avons découvert et étudié dans le Massif du Nevado Juncal, à la naissance du Rio Blanco, des Esteros (torrents) Barriga et Monos de Agua, vers 4000 m.

Les éboulis très abondants (éclatement thermique et gélivation) d'une seule année suffisent à préserver la neige d'une fusion totale. Comme la surface de la neige était burinée par le soleil en nids d'abeilles, trous méridiens, pénitents en voie de fusion, cette couverture annuelle est très irrégulière : il se forme des murs subverticaux et des poches de débris.

Par ailleurs l'eau de fusion, par regel, obture les canaux de cette neige, la transformant en glace. En premier lieu, sur quelques centimètres à 1 dm, dans la partie supérieure, au contact de la couche morainique échauffée. Mais surtout à la base de la neige, où il se forme chaque année une couche de glace jeune de l'ordre d'un demi-mètre. Sur les pentes fortes, par suite de l'existence de pénitents de neige, la surface de cette glace jeune forme souvent des rangées de banquettes Est-Ouest (qui pourraient être considérées à tort comme le résultat d'un glissement rotatoire).

En d'autres endroits, l'eau de fusion s'étant chargée de limons avant son regel, l'on observe une glace couleur jaune ou café au lait, l'impureté occupant les canaux et entourant des grains de glace transparente. Finalement on a un glacier entièrement recouvert qui renferme à l'intérieur (comme le montre l'examen de parois de ravins) : 1° des strates et des enclaves de débris liés par le gel; 2° des zones de glace pure; 3° des strates de glace limoneuse. Ce peut être l'un ou l'autre de ces constituants qui prédomine.

(*) Séance du 4 avril 1955.

(1) L. Lliboutry, *Rev. Géog. Alpine*, 1954, p. 465-495.

Une analyse des strates de débris, portant sur un groupement d'échantillons, nous a donné (% en poids) :

Glace (parfois partiellement groupée en quelques fines strates)....	21 %
Cailloux (arrêtés par des mailles de 20 × 20 mm)...............	34
Gravier (arrêté par des mailles de 2 × 2 mm)...................	18
Sable (arrêté par des mailles de 0,2 × 0,2 mm).................	21
Sablon et limons...	6

Les zones de glace (pure ou limoneuse) peuvent renfermer : *a*. des couches de glace à bulles sphériques; *b*. des strates de glace sans bulles; *c*. parfois des couches de glace à bulles allongées verticalement (5 à 15 mm de long, 0,50 à 1 mm de diamètre). Ces bulles allongées, jamais signalées à notre connaissance, et que nous avons aussi trouvé dans des glaciers recouverts ordinaires, nous semblent liées à la migration des bulles dans un gradient de température et à la fusion anisotrope. Elles se forment au voisinage d'une strate de débris réchauffée par le soleil.

Un tel glacier, que nous proposons d'appeler *glacier d'éboulis* se confond avec les pentes d'éboulis dans sa partie haute, et apparaît en relief dans sa partie basse, que limite un talus de 5 à 30 m : aspect certes dû à l'accumulation de la neige au pied des pentes, mais aussi au mouvement du glacier, que nous n'avons pu étudier. Toutefois nous avons observé en descendant le long du glacier d'éboulis un redressement des strates jusqu'à une vingtaine de degrés de la verticale, prouvant que le mouvement est plus rapide en profondeur qu'en surface.

Le redressement est si fort qu'on ne peut admettre un cisaillement le long des strates ([2]), dont nous n'avons d'ailleurs observé aucun indice. Ce « fluage par extrusion » semble être le cas des petits glaciers de faible épaisseur ([3]), que l'onde de froid annuelle pénètre totalement ou en grande partie : la vitesse de fluage diminuerait-elle pour des températures négatives ? Mais il s'agit peut-être simplement ici d'une concentration en débris moindre pour les couches inférieures. Chaque année se superpose une nouvelle couche de névé (qui se trans forme en glace), et une couche de débris, parallèles à la pente et discordant avec les strates antérieurs. L'absence d'un cirque et de moraines marginales prouve que le glacier d'éboulis n'est pas le résidu d'un glacier ordinaire en voie de disparition : c'est un glacier en voie de formation, ou en équilibre, ou de vie éphémère. Si la glaciation progresse, il formera avant d'être éliminé une moraine profonde au sein d'un glacier ordinaire. Si la glaciation diminue, le glacier d'éboulis se transformera en glacier rocheux, comme nous le montrerons dans une prochaine publication. Compte tenu des différences de climat, le glacier d'éboulis est à rapprocher des phénomènes de nivation étudiés par Botch dans l'Oural du Nord ([4]). Il joue un rôle important dans le déblaiement des cirques.

([2]) W. H. Ward, *J. of Glaciology*, 2, 1952, p. 9-22.
([3]) J. G. Mc Call, *J. of Glaciology*, 2, 1952, p. 122-130.
([4]) S. G. Botch, *Bull. Soc. Géog. de l'U. R. S. S.*, 78, 1946, p. 207-234.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur la présence et les variations de quelques constituants des poires au cours de leur développement (xylose, acide quinique, proline).* Note de M. **Roger Ulrich** et Mlle **Odile Thaler**, présentée par M. Raoul Combes.

L'étude chromatographique a permis de reconnaître parmi les constituants de deux variétés de poires un certain nombre de glucides solubles, d'acides organiques et d'acides aminés libres ou combinés. L'attention est particulièrement attirée sur la présence du xylose, de l'acide quinique (qui diminue au cours du développement) et sur l'augmentation sensible de la proline pendant la croissance et la maturation du fruit.

L'utilisation des méthodes chromatographiques permet de chercher à quels constituants précis correspondent les teneurs globales des fruits en sucres solubles, en acides fixes ou en substances azotées observées au cours de la croissance ou de la maturation des fruits. Nous avons porté notre attention sur deux variétés de poires particulièrement intéressantes du point de vue physiologique : Williams et Passe Crassane. Parmi les faits observés, quelques-uns seulement seront retenus ici. Nous avons utilisé au cours de ces analyses le papier Whatman n° 1, et les solutions ont été passées préalablement sur des résines échangeuses d'ions (Amberlites IR 120 H et IR 4B). Les fruits ont été initialement privés des graines, du calice et du pédoncule.

Glucides solubles. — Quatre sucres ont été reconnus : saccharose, glucose, fructose et xylose. C'est ce dernier qui est le plus intéressant. Il a été observé déjà dans d'autres fruits : pommes [1], fraises [2], prunes et coings [3], cerises et pêches [4].

Le xylose a été reconnu à tous les stades étudiés sur la poire Williams (sur pied entre le 25 mai et le 20 juillet) et, pendant la période de maturation, (septembre-octobre), à toutes les étapes de celle-ci. Son identification est fondée sur son comportement, comparé à celui de xylose pur en présence de divers solvants et révélateurs [5]. Dans le cas de la poire Passe Crassane le xylose est absent (ou à l'état de traces non reconnues) à la récolte (13 octobre 1954), mais il apparaît lorsque les fruits sont placés dans des conditions permettant la maturation : séjour à + 4°, ou chauffage à + 18° après 5 semaines de séjour au froid, ou enfin chauffage à + 18° en présence d'éthylène dès la récolte [6]. Cependant, à 0°, température ne permettant pas la maturation, le xylose apparaît tardivement (au bout

---

(1) Guichard, *Rev. gén. Bot.*, 60 et 61, 1953 et 1954.

(2) K. T. Williams, E. F. Potter et A. Bevenne, *J. Assoc. Off. Agric. Chem.*, 35, 1952, p. 483.

(3) J. G. Hay et J. B. Pridham, *Nature*, 172, 1953, p. 207.

(4) L. Genevois, G. Vitte et C. Guichard, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1150.

(5) Solvants : butanol, acide acétique, eau; phénol saturé d'eau; butanol, ammoniaque, eau. Révélateurs : phtalate d'aniline, urée, phosphate de paraanisidine.

(6) Au sujet des conditions de maturation, *voir* R. Ulrich et A. Paulin, *C. R. Acad. Agric.*, 40, 1954, p. 603.

de 5 mois), ce qui rend peu vraisemblable l'hypothèse que nous avions provisoirement émise d'un lien entre la dégradation de composés uroniques (pectiques) et l'apparition du xylose.

Acides organiques fixes. — Dans la poire Williams, l'acide malique est nettement prédominant, mais l'acide quinique est en proportion importante dans les fruits jeunes; il diminue par la suite. La présence d'acide citrique et d'acide succinique est probable ([7]). L'identification de l'acide quinique repose sur son comportement en présence de divers solvants et réactifs ([8]). Cet acide a été étudié par Hulme dans la pomme ([9]) et par Anet et Reynolds dans la pêche. La parenté de ce corps avec l'acide protocatéchique et l'acide chlorogénique est intéressante à rappeler.

Acides aminés libres. — La séparation a été faite selon les méthodes classiques (solvants : phénol saturé d'eau + ammoniaque et butanol acétique; réactifs : ninhydrine et isatine; détermination par comparaison avec les corps purs). Dans la poire Williams, depuis les stades jeunes (fruit pesant 3 g) jusqu'à la maturité, l'acide aspartique et l'asparagine prédominent constamment. L'alanine est en quantité moins importante. L'acide glutamique, la sérine, la valine, la leucine, la thréonine sont présentes. La lysine n'a été trouvée qu'en fin de développement et la phénylalanine est peu abondante. Le fait le plus caractéristique est l'augmentation très sensible de la proline au cours de la croissance et de la maturation. Après hydrolyse des protéines, on trouve, parmi les acides aminés totaux, une quantité plus abondante de lysine, de phénylalanine et de leucine; cette dernière augmente d'ailleurs notablement pendant la maturation.

Dans la poire Passe Crassane nous avons observé les mêmes acides aminés que dans la variété Williams, et l'augmentation de la proline a été retrouvée, en même temps qu'une chute de l'acide glutamique. Les listes d'acides aminés indiquées ci-dessus sont en bon accord avec celles qui ont été publiées par Hulme et par Mc Kee ([10]) au sujet de la pomme.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Le cadmium peut-il remplacer le zinc comme oligo-élément pour l'*Aspergillus niger. Note de MM. **Didier Bertrand** et **André Dewolf**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

En partant de milieux renfermant réellement moins de 1 μg de zinc par litre, il a pu être montré que le cadmium ne peut remplacer ce métal pour certaines fonctions, dans la culture de l'*Aspergillus niger*, le zinc restant indispensable.

([7]) Ces deux acides ont été antérieurement signalés et dosés dans des poires par P. Jacquin et J. Tavernier, *Ind. agric. et alim.*, 1949, p. 513-630.

([8]) Techniques de E. F. L. J. Anet et T. M. Reynolds, *Nature*, 172, 1953, p. 1188, et de H. Rentschler et H. Tanner, *Mitteil. aus dem Gebiete d. Lebensmitteluntersuch. u. Hygiene*, 45, 1954, p. 142.

([9]) *J. exp. Bot.*, 2, 1951, p. 298, et 4, 1953, p. 129.

([10]) A. C. Hulme, *Congrès intern. de Bot. Paris*, 1954, sect. 11-12, p. 398; H. S. Mc Kee, *Ibid.*, p. 401.

La nécessité des oligo-éléments est maintenant bien connue depuis les travaux de Gabriel Bertrand et de son école, mais certains points restent encore obscurs. En particulier, la spécificité de quelques métaux est parfois mise en doute, des auteurs considérant que certaines diastases peuvent avoir différents éléments comme co-facteurs.

En 1913, C. Lepierre ([1]) considère que le zinc n'est pas spécifique pour l'*Aspergillus niger* (*Sterigmatocystis nigra* Cramer-van Thieghem) et qu'il pouvait être remplacé intégralement par le cadmium. Mais la même année M. Javillier ([2]) en poussant aussi loin qu'il était alors possible le contrôle analytique, s'il reconnaît une analogie d'action entre le zinc et le cadmium, n'obtient avec ce dernier qu'une récolte d'un poids inférieur et d'aspect morphologique légèrement différent. Aussi maintient-il la nécessité du zinc.

Depuis personne n'avait tranché la question d'une façon nette. Il était d'abord nécessaire de prouver que l'*Aspergillus niger* ne pouvait pas croître en l'absence complète de zinc, puis de voir dans ces conditions si le cadmium remplaçait réellement ce métal. Or malgré leurs efforts, les récoltes de Lepierre s'élevaient au minimum à 7,6 g sec d'*Aspergillus* par litre et celles de Javillier à 1,5 g (sauf un cas à 0,8). J. D. Nicholas et A. H. Fielding ([3]), en 1951, n'arrivent pas à abaisser la culture minimum à moins de 2,2 g/l alors que Jensen ([4]) parvient à 0,4 g. Pourtant R. A. Steinberg convaincu de la possibilité d'une culture nulle en l'absence totale de zinc était arrivé à des cultures minimum à 0,45 g en 1938 ([5]), puis à 0,176 en 1950 ([6]) et exceptionnellement à seulement 44 mg. Il parvint même dans deux cas, dit-il, à une culture nulle.

La raison de ces difficultés tient au fait que le zinc est très répandu, très difficile à extraire complètement des milieux de cultures et très peu sensible au contrôle spectrographique. L'utilisation d'une technique à la dithizone, suivant F. B. Sandell ([7]) et légèrement améliorée, dosage minimum de 0,2 μg de zinc, nous a permis de confirmer et d'étendre entre autres points une remarque de Javillier ([8]) : tous les verres cèdent du zinc et quelquefois très vite. En présence du milieu de culture et à froid, les meilleurs verres peuvent céder une dizaine de microgrammes par litre au liquide en moins d'une heure, le chauffage, par stérilisation, augmentant considérablement la quantité de zinc cédée au milieu. L'utilisation de silice, comme l'avait déjà montré Gabriel Bertrand ([9]) à propos du manga-

([1]) *Arqui. do Inst. Bact. Camara Pestana*, 4, 1913, p. 23.
([2]) *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 4e série, 13, 1913, p. 705.
([3]) *The Journ. of Hort. Sci.*, 26, 1951, p. 125.
([4]) *Suomen Kemistilehti*, 24, 1951, p. 197.
([5]) *J. of Agr. Res.*, 57, 1938, p. 569.
([6]) *Arch. Biochem.*, 28, 1950, p. 111.
([7]) *Colorimetric determination of traces of metals*, New-York, 1950.
([8]) *Comptes rendus*, 158, 1914, p. 1173.
([9]) *Comptes rendus*, 154, 1912, p. 616.

nèse, a permis d'éliminer ce grave inconvénient. Mais toutes les techniques chimiques suivies pour purifier le saccharose et les sels ont pratiquement échoué, le minimum de zinc restant correspondant à environ 20 μg/l de milieu. La technique à la dithizone, si séduisante ([3]), présente le grave inconvénient de n'extraire qu'une partie du zinc, même en se mettant au pH le plus favorable de 8, et laisse encore de 20 à 40 μg/l de zinc dans un milieu que l'on pourrait croire en renfermer moins de 1 μg.

Nous avons éliminé le zinc restant à l'aide d'une culture résiduelle. On prépare dans des récipients de silice transparente un milieu de Steinberg ([9]) sans ajouter de zinc ([10]). Après stérilisation, ce milieu est ensemencé avec environ 50 à 100 000 spores d'*A. niger* souche IP. Dans ces conditions, après cinq jours à 35° on récolte un voile léger correspondant à 1,5-2 g/l. Si l'on réensemence, la deuxième récolte tombe à moins de 250 mg et en prenant suffisamment de précautions pour éviter les contaminations par les récipients et les instruments, on peut avoir très régulièrement des cultures aussi faibles que 25 mg/l, alors toujours immergées et sans spores visibles macroscopiquement. Si, au contraire, on ajoute 250 μg de zinc le poids sec de récolte est de 17,5 g/l contre 15,4 pour Lepierre et 12,6 à 14,7 pour Javillier. Et, point essentiel, l'addition de zinc à ces milieux ainsi purifiés, donne des courbes de croissance, en fonction de la concentration en zinc, analogues à celles obtenues à partir de milieu non purifié. L'extrapolation de ces courbes prouve qu'il reste moins de 1 μg de zinc par litre.

Or, *dans des milieux aussi purifiés* (< *de* 1 μg/l), *le cadmium n'a aucun effet sur la croissance* (*de* 0 *à* 500 μg/l). Avec 25 μg de zinc réellement présents, le cadmium a un léger effet. Avec 38 μg de zinc par litre on retrouve une courbe de croissance en fonction de la concentration en cadmium qui est identique à celle de M. Javillier, tandis qu'avec 75 μg de zinc elle est strictement superposable à celle de Lepierre où l'addition de 400 μg de cadmium par litre permettent de retrouver le poids et l'apparence morphologique de cultures faites en présence de 250 μg de zinc. A partir de 250 μg de zinc par litre, le cadmium n'a plus d'effet apparent sur le poids maximum de la récolte.

En conclusion, le zinc est indispensable pour l'*Aspergillus niger*. Mais le cadmium peut, en apparence, le remplacer pour certaines fonctions.

La séance est levée à 15 h 35 m. L. B.

([10]) Les sels utilisés ont été purifiés par recristallisation ou par la dithizone avec un résultat final identique. Il a été vérifié que le vanadium, le nickel et le cobalt, entre autres, s'ils sont nécessaires, sont en quantité suffisante pour qu'il soit inutile d'en rajouter. Le taux normal de zinc est de 250 μg. Des détails complémentaires seront donnés dans un Mémoire.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 18 AVRIL 1955.

PRÉSIDENCE DE M. ARMAND DE GRAMONT

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. **LOUIS DE BROGLIE** fait hommage à l'Académie d'un Ouvrage dont il a écrit la *Préface : Mécanique ondulatoire et cinétique chimique. Réunions d'études et de mises au point tenues sous sa présidence*, par MM. MICHEL MAGAT, GUY PANNETIER, RAYMOND DAUDEL et ODILON CHALVET, RENÉ AUDUBERT, BERNARD PULLMAN, JACQUES BÉNARD, JEAN-JACQUES TRILLAT, ILIA PRIGOGINE, MOÏSE HAÏSSINSKY, CHARLES PRÉVOST, PAUL RUMPF.

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **MAURICE CAULLERY** :

JEAN ROSTAND. *Les Crapauds, les Grenouilles et quelques grands problèmes biologiques.*

CORRESPONDANCE.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° ALICE LARDÉ DE VENTURINO. *La electricidad, alma mater universal, fenomenos cosmologicos y biopsicologicos.* Tomo I. *La electricidad en los fenomenos bio y psicologicos.* II Parte.

2° Services américains d'information. *Promesses de l'Atome.*

3° Académie Serbe des sciences : *Otchne Bolesti* (*Maladie des yeux*), par TZ. P. NECHITZ et A. MARKOVITZ.

ASTROPHYSIQUE. — *Données morphologiques nouvelles sur la granulation photosphérique solaire.* Note de M. **Jean Rösch**, transmise par M. André Danjon.

Au cours d'une campagne au Pic-du-Midi en 1943, Bernard Lyot s'était proposé d'obtenir des photographies de la granulation solaire dans les meilleures conditions de définition des images et avait réussi, dans un temps limité, les excellents clichés qui ont été exploités ultérieurement par Macris (1).

J'ai repris la question en vue d'un travail systématique, avec la collaboration de MM. Paul Barthe, G. Levasseur, J. Pageault, pour la partie instrumentale, F. Chauveau, M. Gentili, M. Hugon, pour les observations. Les résultats obtenus en octobre-novembre 1954 et février-mars 1955 paraissent déjà mériter d'être signalés.

Technique d'observation. — Je me bornerai ici à la résumer dans les données suivantes. Instrument : réfracteur de 23 cm/6 m (déjà utilisé par Lyot); refroidissement du plan focal : disque à double paroi, circulation de 7 à 8 litres par minute d'un mélange eau-éthylglycol pompé dans un bac de 150 litres et y revenant. Agrandissement de l'image focale : 6,75 fois, par un véhicule de A. Couder. Camera 35 mm donnant une image toutes les 4 s. Temps de pose : 1/80e de seconde environ. Émulsion donnant, avec un écran orange, une bande de sensibilité de moins de 200 Å autour de 5800 Å; la granularité de l'émulsion est négligeable devant la limite de résolution de l'instrument. Chaque image comporte la photographie d'un numérateur compte-temps et d'un échelon sensitométrique.

Qualité des images. — Sur quelques centaines d'images obtenues en une quinzaine de journées d'observation dans des conditions acceptables, douze à quinze atteignent la définition la meilleure; on y voit des granules dont les *centres* sont distants de *moins de* 1″, séparés par un espace intergranulaire bien contrasté, et aussi de petits granules *d'environ* 0″,5. Le rayon du premier anneau sombre de la figure de diffraction théorique de l'objectif étant aussi de 0″,5, il y a lieu de penser que la stabilité *atmosphérique* des images permettrait assez souvent de dépasser les normes énoncées par Keenan (2) et de profiter du pouvoir de résolution d'un instrument de plus grand diamètre. Toutes ces bonnes images ont été obtenues entre 8 h 30 et 10 h 30 T. U. Elles permettent déjà de dégager les faits suivants :

1° « *Réseau photosphérique* ». — Sur le meilleur cliché du centre du disque (B 7551) rien n'apparaît qui puisse être assimilé au lacis de zones floues que Janssen désignait de ce nom. Il arrive que les images ne soient pas fines

(1) *Ann. Astroph.*, 16, 1953, p. 19.
(2) Keenan, *in* Kuiper, *The Sun*, (I), p. 597.

dans tout le champ; en particulier, deux clichés du 17 octobre 1954 couvrant 2′30″ × 3′30″, pris à 10 secondes d'intervalle, montrent les *mêmes granules* et des *zones floues différentes;* on est donc tenté de penser, comme le P. Chevalier, que ce « réseau » n'a pas une origine solaire, sans d'ailleurs nécessairement le suivre quand il l'attribue à l'échauffement du système d'agrandissement.

2° *Variation de l'aspect avec la définition.* — Il a déjà été remarqué (voir Keenan, *loc. cit.*) que la distribution irrégulière des granules pouvait avoir quelque rapport avec la mesure par certains auteurs de diamètres moyens de l'ordre de 5″. Les clichés obtenus montrent bien cette irrégularité de groupement, cependant que les plus gros granules dépassent rarement 2″. Mais il est facile de diminuer artificiellement la définition, en déréglant un agrandisseur ou une lanterne de projection, et le résultat est frappant : le diamètre des granules paraît augmenter. Qui plus est, des clichés médiocres montrent des *variations*, en l'espace de 5 à 10 s, dans l'aspect de certains de ces « gros granules ». Il y a donc lieu de penser que les effets terrestres et instrumentaux jouent un rôle non exclusif sans doute, mais cependant très important, dans la région du spectre de fréquence des diamètres qui s'étend au-delà de 2000 kilomètres, ce qui doit inciter à la plus grande prudence dans l'interprétation de ce spectre.

3° *Effet de perspective au voisinage du bord solaire.* — Il est généralement admis que « la granulation s'estompe et disparaît lorsqu'on approche du bord solaire », sans précision sur la distance à laquelle elle cesse d'être visible. Il était essentiel d'essayer d'obtenir de bonnes images au voisinage du bord, en raison de l'orientation décisive que pourrait donner à la théorie la mise en évidence de la forme spatiale des granules. De nombreux clichés ont été pris dans ce but. *Tous* ceux qui sont de la meilleure qualité (sept ou huit) montrent un *allongement des granules parallèlement au bord solaire.* Cet allongement est déjà perceptible sur le cliché B 8834 du 4 mars, centré sur une petite tache ronde à son passage au méridien central, elliptique ce jour là par effet de perspective, à 1/4 de rayon du bord : les granules sont elliptiques comme la tache. Dans le cas le plus extrême (B 7220) des granules filiformes ne dépassant pas 0″,5 dans le sens du rayon solaire pour 1″,5 dans le sens parallèle au bord sont *visibles à 10″ du bord solaire.* Les granules se retrouvent avec leur forme sur deux clichés séparés par 10 s (26-11-54). Le 4 mars 1955, les clichés B.6185 et B.7220 pris à une heure d'intervalle, montrent tous deux l'allongement parallèle au bord, l'un au Sud-Est, l'autre au Sud-Ouest.

Il paraît difficile d'échapper à l'explication de ces effets par une structure photosphérique. On devrait alors admettre que les granules sont des volumes en forme d'ellipsoïdes aplatis parallèlement à la surface. Un calcul sommaire montre que l'effet observé exigerait que ces ellipsoïdes soient *très plats,* leur épaisseur ne dépassant guère 100 à 200 km, ce qui pourrait s'accorder assez

bien avec certaines idées sur la profondeur de la couche turbulente. Par contre, on conçoit mal un lien spatial de tels ellipsoïdes avec les *spicules*.

4° *Alignements de granules.* — Sur plusieurs excellents clichés pris au voisinage du centre (B 6599, B 7551, et surtout B 8957) on distingue des *alignements* de cinq ou six granules, parfois plus, bien ronds, souvent très petits. Il serait encore prématuré d'affirmer que le phénomène est de nature photosphérique, mais par ailleurs la finesse des détails ne facilite pas une explication par la turbulence atmosphérique ou instrumentale.

Une publication ultérieure fera connaître les résultats de l'étude photométrique de ces clichés.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur le calcul de l'énergie électrostatique des noyaux légers.* Note (*) de M. **Bernard Jancovici**, présentée par M. Louis de Broglie.

Si la couche s des noyaux légers est de faibles dimensions, le rayon quadratique moyen de la distribution de charge de ces noyaux, calculé à partir de la différence d'énergie électrostatique entre noyaux miroirs, doit être diminué.

On a montré, dans une Note précédente (1), que le rayon de la couche s des noyaux légers pourrait être plus petit que ne le laissent prévoir les modèles usuels. Ce résultat pourrait modifier quelque peu le rapport du rayon électrostatique apparent au rayon quadratique moyen de la distribution de charge, pour les noyaux miroirs. Pour la différence d'énergie de Coulomb observée entre deux noyaux miroirs ΔE_c, le modèle décrit ici donnera un rayon quadratique moyen plus faible que le modèle usuel du puits parabolique (2), (3). Dans les cas spécialement simples des couches $1s$ et $1p$ fermées plus ou moins un nucléon, on considère les deux cas extrêmes : (a) modèle usuel d'un puits parabolique $U(r) = (\hbar^2/2m)\nu^2 r^2$; (b) fonctions δ pour les fonctions d'onde s, entourées des fonctions d'onde p (et d si nécessaire) d'un puits parabolique. On veut calculer le rayon quadratique moyen de la distribution de charge; on exprime ce rayon par le paramètre r_0 tel que la sphère uniforme de rayon $r_0 A^{-1/3}$ ait le rayon quadratique moyen considéré.

Pour la transition ${}^{17}F \rightarrow {}^{17}O$,

$$\Delta E_c = 2F^0(d, s) - \frac{1}{5}G^2(d, s) + 6F^0(d, p) - \frac{2}{5}G^1(d, p) - \frac{9}{35}G^3(d, p),$$

où les F et G sont les intégrales de Slater du potentiel de Coulomb e^2/r.

(*) Séance du 4 avril 1955.

(1) B. Jancovici, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1608.

(2) B. Jancovici, *Phys. Rev.*, 95, 1954, p. 389.

(3) B. C. Carlson et I. Talmi, *Phys. Rev.*, 96, 1954, p. 436.

Pour la transition $^{15}O \rightarrow {}^{15}N$,

$$\Delta E_c = 2F^0(p, s) - \frac{1}{3}G^1(p, s) + 5F^0(p, p) - \frac{2}{5}F^2(p, p).$$

Dans le modèle (a) ([4])

$$F^0(d, s) = \frac{43\sqrt{2}}{60}e^2\sqrt{\frac{\nu}{\pi}}, \qquad G^2(d, s) = \frac{\sqrt{2}}{4}e^2\sqrt{\frac{\nu}{\pi}};$$

$$F^0(d, p) = \frac{27\sqrt{2}}{40}e^2\sqrt{\frac{\nu}{\pi}}, \qquad G^1(d, p) = \frac{11\sqrt{2}}{24}e^2\sqrt{\frac{\nu}{\pi}}, \qquad G^3(d, p) = \frac{7\sqrt{2}}{24}e^2\sqrt{\frac{\nu}{\pi}};$$

$$F^0(p, s) = \frac{5\sqrt{2}}{6}e^2\sqrt{\frac{\nu}{\pi}}, \qquad G^1(p, s) = \frac{\sqrt{2}}{2}e^2\sqrt{\frac{\nu}{\pi}};$$

$$F^0(p, p) = \frac{3\sqrt{2}}{4}e^2\sqrt{\frac{\nu}{\pi}}, \qquad F^2(p, p) = \frac{5\sqrt{2}}{12}e^2\sqrt{\frac{\nu}{\pi}}.$$

Dans le modèle (b)

$$F^0(d, s) = \frac{16}{15}e^2\sqrt{\frac{\nu}{\pi}}, \qquad G^2(d, s) = 0;$$

$$F^0(p, s) = \frac{4}{3}e^2\sqrt{\frac{\nu}{\pi}}, \qquad G^1(p, s) = 0$$

et les autres intégrales sont inchangées. On peut tirer ν de la valeur expérimentale de ΔE_c, puis calculer r_0. Pour ^{17}O, dans le modèle (a)

$$r_0 = \frac{1}{17^{\frac{1}{3}}}\frac{\sqrt{15}}{2}\frac{1}{\sqrt{\nu}},$$

et dans le modèle (b)

$$r_0 = \frac{1}{17^{\frac{1}{3}}}\frac{5\sqrt{2}}{4}\frac{1}{\sqrt{\nu}}.$$

Pour ^{15}N, dans le modèle (a)

$$r_0 = \frac{1}{15^{\frac{1}{3}}}\frac{\sqrt{6510}}{42}\frac{1}{\sqrt{\nu}},$$

et dans le modèle (b)

$$r_0 = \frac{1}{15^{\frac{1}{3}}}\frac{5\sqrt{210}}{42}\frac{1}{\sqrt{\nu}}.$$

On obtient ainsi les résultats suivants :

	Valeurs de r_0 en unités 10^{-13} cm.	
	modèle (a).	modèle (b).
$^{17}F \rightarrow {}^{17}O$	1,26	1,19
$^{15}O \rightarrow {}^{15}N$	1,30	1,26

([4]) I. Talmi, *Helv. Phys. Acta*, 25, 1952, p. 185.

Les valeurs de r_0 attendues pour une « petite » couche s devraient être comprises entre les valeurs pour les modèles extrêmes (a) et (b).

Des valeurs de r_0 plus proches de celles du modèle (b) semblent suggérées par la diffusion d'électrons rapides, tout au moins pour les noyaux plus lourds ([5]). Il est à souhaiter que l'interprétation d'expériences analogues dans la région des noyaux miroirs eux-mêmes permette de mettre à l'épreuve la validité d'un modèle à « petite » couche s, tant en ce qui concerne le rayon quadratique moyen que la forme de la distribution de charge.

ÉLECTRONIQUE. — *Considérations sur la localisation des phénomènes de génération et de recombinaison dans les barrières de contact et à la surface d'un semi-conducteur.* Note de M. **Nicolas Nifontoff**, transmise par M. Louis Néel.

L'auteur propose une explication de l'importance des phénomènes de génération et de recombinaison au voisinage de la surface libre d'un semi-conducteur, dans les contacts métal-semi-conducteur ou au centre des jonctions *p-n*; il en déduit des possibilités d'interprétation de nombreux faits expérimentaux.

Pour expliquer divers faits expérimentaux on est conduit à admettre l'existence, dans un semi-conducteur, de centres de génération et de recombinaison de trous et d'électrons ([1]). Je propose ici une explication possible du fait que ces centres, ou *pièges*, se manifestent surtout près de la surface libre d'un semi-conducteur, près de sa surface de contact avec un métal ou à l'intérieur d'une jonction *p-n*.

Notons d'abord que ces trois cas se ramènent à un seul; en effet : *a*. dans un contact rectifiant métal-semi-conducteur, ce dernier se comporte près de sa surface, dans la zone de contact, comme un semi-conducteur de type opposé, d'où une certaine analogie avec une jonction *p-n* ([2]); *b*. la présence des états de surface ([3]) crée à la surface libre d'un semi-conducteur une barrière analogue à celle d'un contact rectifiant. Dans les trois cas, on a donc, dans le semi-conducteur, une région de passage du type p au type n et, dans cette région, on peut, sur le diagramme des niveaux énergétiques dans la barrière, définir un point (que j'appellerai *point neutre* P) par les conditions suivantes :

a. équidistance des bords de la bande interdite;

b. égalité des densités de trous et d'électrons (P est donc sur le niveau de Fermi ou équidistant des quasi-niveaux). Les figures 1 et 2 montrent la position de P dans le cas d'une barrière de contact rectifiant.

([5]) R. Hofstadter (Communication privée).

([1]) W. Shockley, *Proc. Inst. Rad. Eng.*, 40, 1952, p. 1289.

([2]) P. Aigrain, *Ann. Phys.*, 7, 1952, p. 140.

([3]) J. Bardeen, *Phys. Rev.*, 71, 1947, p. 717.

J'ai été amené à penser que les pièges les plus actifs comme centres de génération et de recombinaison sont ceux situés au voisinage de P. On manque encore de données expérimentales précises sur la répartition énergétique des pièges, mais l'étude de la photoconductivité de certains corps conduirait à une

Fig. 1. Fig. 2.

répartition de pièges sur une suite de niveaux énergétiques distribués sur l'ensemble de la bande interdite ([4]). En admettant qu'il en soit ainsi, j'ai montré que le courant de génération et de recombinaison relatif à un piège est maximum si le piège se trouve au point P. Pour cela, je suis parti de la relation de W. Shockley et W. T. Read ([5]) donnant le courant U_{cn} dû à l'échange d'électrons entre un piège t et la bande de conduction, à laquelle j'ai ajouté une relation symétrique relative à l'échange de trous entre le piège et la bande de valence :

$$U_{cn} = \left\{ 1 - \exp\left[\frac{F_t - F_n}{kT}\right]\right\} f_{pt}\, n\, C_n,$$

$$U_{cp} = \left\{ 1 - \exp\left[\frac{F_p - F_t}{kT}\right]\right\} f_{nt}\, p\, C_p;$$

où F_n et F_p désignent les quasi-niveaux de Fermi, F_t le niveau de Fermi lié au piège, f_{nt} et f_{pt} les probabilités respectives de remplissage du piège en électrons et en trous, n et p les densités des électrons et des trous libres; C_n est la probabilité de capture, par seconde, d'un électron lorsque le piège est vide, C_p la probabilité de capture d'un trou lorsque le piège est plein. Comme on est en régime permanent, $U_{cn} = U_{cp} = U$. *J'ai vérifié alors que* U *est maximum si le point représentatif du piège se trouve en* P. Le niveau F_t correspondant passe alors par ce point.

([4]) A. Rose, *Onde électrique*, 34, 1954, p. 645.

([5]) *Phys. Rev.*, 87, 1952, p. 835.

Ces considérations permettraient d'interpréter certains faits expérimentaux connus, par exemple :

1° existence d'un taux de recombinaison très important près de la surface libre d'un semi-conducteur;

2° apparition dans une jonction *p-n* aux fortes tensions inverses d'un courant important, dit courant Zener, qui pourrait être dû non à un passage d'électrons par effet-tunnel à travers la bande interdite mais à un important courant de génération dû aux pièges voisins du point neutre ([6]);

3° existence d'effets photoélectriques (génération d'une paire électron-trou par absorption d'un photon ou phénomène inverse) près du centre d'une jonction *p-n* ([7]), d'un contact redresseur ou de la surface libre d'un semi-conducteur ([8]).

Ces considérations peuvent être aussi utiles pour expliquer le mécanisme de l'effet de scintillation dans les détecteurs à cristaux comme je le montrerai dans une prochaine publication.

OPTIQUE CORPUSCULAIRE. — *Stabilisation latérale du faisceau d'ions dans un accélérateur linéaire par des lentilles à grille électrostatiques.* Note ([*]) de M. **Michel-Yves Bernard**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous proposons de compenser la divergence du faisceau d'ions dans les accélérateurs linéaires du type Alvarez, par des lentilles à grille, placées au milieu des tubes de glissement. La grille est ainsi soustraite à l'action destructrice du champ H. F. et la valeur du potentiel électrostatique auquel elle est portée constitue un degré de liberté supplémentaire dans la mise au point de l'appareil.

1° Nous prenons les notations indiquées dans une Note précédente ([1]). Les coupures accélératrices se conduisent comme des lentilles dont la divergence serait :

$$c_1 = -\frac{\pi}{2}\operatorname{cotg}\Psi_s f\sqrt{\frac{M}{2e\Phi}}\frac{\Delta\Phi}{\Phi}$$

Φ est l'énergie moyenne des particules.

Il faut compenser cette divergence par un montage dont la convergence soit proportionnelle à $1/\Phi$ et non à $(1/\Phi)^2$ comme c'est le cas des lentilles électro-

---

([6]) E. M. Conwell, *Proc. Inst. Rad. Eng.*, 40, 1952, p. 1327; G. L. Pearson et B. Sawyer, *Proc. Inst. Rad. Eng.*, 40, 1952, p. 1348; C. Zener, *Proc. Roy. Soc.*, A 145, 1934, p. 523.

([7]) K. Lehovec, *Proc. Inst. Rad. Eng.*, 40, 1952, p. 1407; J. N. Shive, *Proc. Inst. Rad. Eng.*, 40, 1952, p. 1410.

([8]) W. H. Brattain et J. Bardeen, *Bell Syst. Tech. J.*, 32, 1953, p. 1.

([*]) Séance du 13 avril 1955.

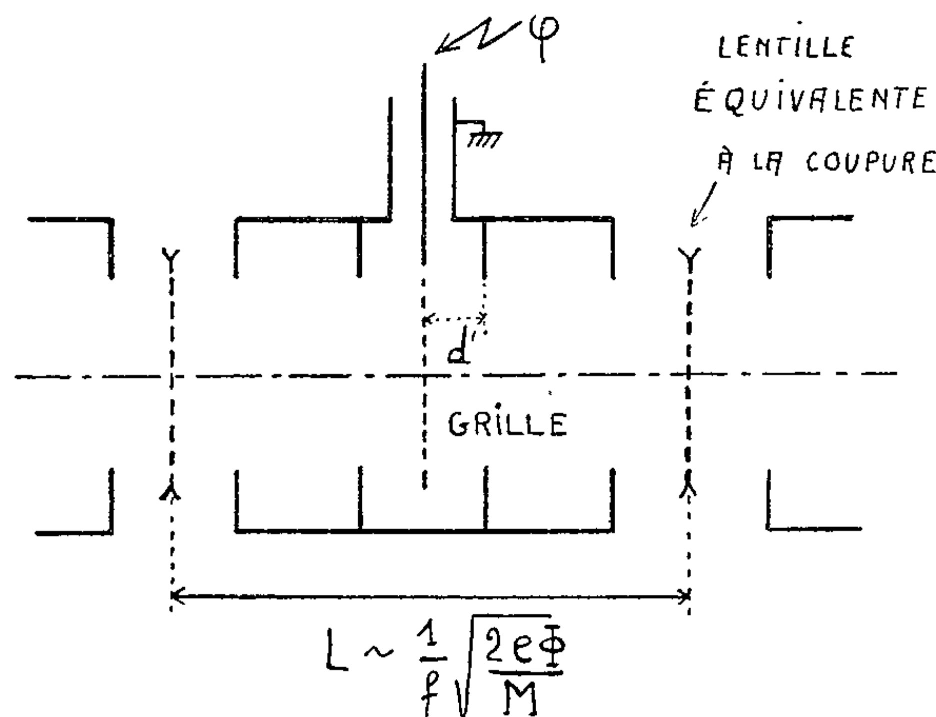
([1]) M. Y. Bernard, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 675.

statiques classiques; en effet, Φ étant très grand, c_1 est de l'ordre de $\Phi^{-3/2}$ et il faut une lentille compensatrice dont la convergence soit de cet ordre infinitésimal au moins. Les lentilles à grille ([2]) constituent un montage convenable.

Alvarez ([3]) a utilisé de telles lentilles en fermant simplement l'extrémité aval de la coupure par une grille; cela revient à alimenter la lentille à grille par la différence de potentiel qui accélère les particules. Nous proposons au contraire, de placer les grilles au milieu des tubes de glissement et par conséquent, de les porter à un certain potentiel φ, constant par rapport à la masse.

La figure indique le montage.

Nous introduisons ainsi une légère complication, puisqu'il faudra prévoir cette source de tension supplémentaire; mais nous trouvons en échange un certain nombre d'avantages.



Tout d'abord la grille ne sera plus soumise qu'à l'action d'un champ électrostatique et sera soustraite à l'action du champ H. F. On pourra donc utiliser des grilles plus fines, donc plus fragiles, mais aussi plus transparentes.

Ensuite, la convergence d'un ensemble de deux lentilles de nature différente augmente lorsque leur distance augmente; c'est une conséquence classique de la formule donnant la distance focale d'un doublet optique.

Enfin, nous introduisons ainsi un paramètre supplémentaire, ajustable lors du réglage de l'appareil. Bell ([4]) a montré que le couplage des oscillations de phase et des oscillations latérales, dans le montage d'Alvarez entraînait l'existence de résonances, donc une disparition du faisceau. Il est intéressant de pouvoir ajuster, le potentiel φ pour éviter de tels phénomènes.

2° Il importe cependant de vérifier que l'ordre de grandeur des potentiels

([2]) M.-Y. Bernard, *J. Phys. Rad.*, 14, 1953, p. 381 et 451.
([3]) L. Alvarez, *U. C. R. L.*, Rep. n° 236, Novembre 1948.
([4]) J. S. Bell, *A. E. R. E.*, T/M, 95, 1954.

nécessaires est réalisable. Nous déterminerons d'abord les conditions de stabilité latérale de la « particule type », dont la phase Ψ_s reste constante. La divergence de la coupure peut alors s'écrire :

$$c_1 = -\frac{\pi}{2}\operatorname{cotg}\Psi_1 \frac{K}{\Phi}$$

en appelant K le « taux d'accélération » (gain d'énergie par mètre). La convergence de la lentille à grille est :

$$c_2 = \frac{1}{2d'}\frac{\varphi}{\Phi}$$

en appelant d' la demi-largeur de cette lentille, et en supposant que $\varphi \ll \Phi$. La matrice de transfert, qui permet de passer des coordonnées d'une particule à l'entrée d'une coupure, aux coordonnées à l'entrée de la coupure suivante est :

$$\begin{pmatrix} r_1 \\ r'_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & \frac{L}{2} \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -c_2 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & \frac{L}{2} \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -c_1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} r_0 \\ r'_0 \end{pmatrix}$$

en supposant la lentille à grille située au milieu du tube de glissement. L est la distance entre les centres de deux coupures consécutives.

La largeur moyenne du faisceau de particules sera bornée si la condition classique de stabilité est satisfaite : il faut que la trace de la matrice de transfert soit comprise entre -2 et $+2$, ce qui conduit à :

$$\frac{\pi d' K \operatorname{cotg}\Psi_s}{1 + \frac{\pi}{8f}\sqrt{\frac{2e}{M\Phi}}K\operatorname{cotg}\Psi_s} < \varphi < \frac{8d'f\sqrt{\frac{M\Phi}{2e}} + \pi d' K \operatorname{cotg}\Psi_s}{1 + \frac{\pi}{8f}\sqrt{\frac{2e}{M\Phi}}K\operatorname{cotg}\Psi_s}.$$

Considérons un accélérateur dans lequel les protons gagnent $2{,}3.10^6$ eV/m. La particule type franchit les coupures 30° avant que le champ H. F. prenne sa valeur maxima et la fréquence f de celui-ci est 200 MHz. La « particule-type » sera focalisée si φ est compris entre des limites sensiblement égales à

$$42\,000 < \varphi (< 42\,000 + 560\sqrt{\Phi}).$$

La limite inférieure est la même tout le long de l'appareil; la limite supérieure est en dehors du domaine accessible. Nous avons ainsi une latitude de réglage suffisante pour éliminer les résonances en modifiant la valeur de φ.

RAYONS COSMIQUES. — *Un nouvel exemple de méson χ dans les émulsions photographiques*. Note de Mlle **Violette Fouché** et M. **Jacques Trembley**, présentée par M. Louis Leprince-Ringuet.

Nous présentons, dans cette Note, un nouvel exemple de méson χ (K_{39}) particulièrement intéressant vu la longueur de son secondaire (8,3 cm) qui a permis une estimation précise de son énergie.

Sur les 28 plaques traversées, des mesures d'ionisation et de diffusion multiple ont été effectuées par les méthodes exposées précédemment [1]. La densité de grains a été rapportée à celle du plateau. Cette dernière a été déterminée dans 19 émulsions sur des électrons de gerbe; pour les neuf autres, on a pris pour le plateau la moyenne de la détermination précédente en l'affectant d'une erreur égale à la dispersion des 19 valeurs observées.

1° La masse du secondaire mesurée par ionisation-diffusion multiple est $M_{sec} = 265 \pm 14$ m_e. Il semble donc que nous soyons en présence d'un méson π, cette masse étant distante de 2,67 écarts-type de la masse du méson μ mesurée par la même méthode [1] ($M_\mu = 213 \pm 13$ m_e).

2° L'énergie du secondaire au point de désintégration a été estimée en admettant qu'il s'agissait d'un méson π.

a. Par ionisation : Dans chaque plaque on calcule un parcours $R_i = R'_i + r_i$, r_i étant le chemin effectué pour atteindre la $i^{ième}$ plaque et R'_i le parcours restant du secondaire calculé à partir de l'ionisation dans la $i^{ième}$ plaque. La valeur de R_i tient compte de l'humidité des plaques et du papier séparant les émulsions. Les lois utilisées ici sont celles de Bethe et Bloch avec une remontée de 9 % et de Baroni et al. [2]. La valeur moyenne des R_i est $\overline{R} = 108,9 \pm 1,2$ mm, l'erreur étant déduite de la dispersion des valeurs dans les 28 plaques.

A cette erreur statistique doivent s'ajouter celles dues :

1° au « *straggling* » (2 %);

2° à l'incertitude sur la loi parcours-énergie, prise égale à 3 % ;

3° à l'incertitude sur la remontée de l'ionisation estimée à 2 % sur le parcours.

La première de ces trois erreurs est gaussienne et peut donc être incorporée aux erreurs de mesures tandis que les deux autres causes d'erreurs correspondent à un biais total possible de 5 %. On peut écrire

$$\overline{R}_{\pi^\pm} = (108,9 \pm 5,4) \pm 2,5 \text{ mm},$$
$$E_{\pi^\pm} = (105,0 \pm 3,5) \pm 1,5 \text{ MeV}.$$

La parenthèse contient la valeur moyenne suivie du biais possible.

b. Par diffusion multiple : Après correction pour les déformations, l'inclinaison de la trace et la perte d'énergie [K. Gottstein [3]] on trouve $E_{\pi^\pm} = 108,5 \pm 5,9$ MeV. L'erreur sur l'énergie comprend l'erreur statistique sur l'angle $(0,88/\sqrt{n})$ augmentée de l'erreur sur le facteur de diffusion multiple, de 4 % [4].

En combinant les données de l'ionisation et de la diffusion multiple, on obtient $E_{\pi^\pm} = (105,2 \pm 3,2) \pm 1,4$ MeV.

---

(1) L. JAUNEAU et J. TREMBLEY, *Nuovo Cimento* (sous presse).

(2) G. BARONI, C. CASTAGNOLI, G. CORTINI, C. FRANZINETTI et A. MANFREDINI, Communication B. S. 9, *C. E. R. N.*, juillet 1954.

(3) *Nuovo Cimento*, 1, 1955, p. 284.

(4) J. TREMBLEY, *Thèse*, Paris, 1953.

Si l'on admet que l'on est en présence de la désintégration d'un méson $\chi^{\pm} \rightarrow \pi^{\pm} + \pi^{0}$ on trouve pour masse du primaire ($M_{\pi^0} = 263\, m_e$ et $M_{\pi^{\pm}} = 273\, m_e$)

$$M_{\chi} = (952 \pm 13) \pm 6.$$

Le ($\pm$ 6) contient les erreurs de mesures et l'influence du « *straggling* ». Le ($\pm$ 13) contient les incertitudes sur la loi parcours — énergie et sur la remontée de l'ionisation. Cette quantité pourra être réduite par une meilleure connaissance des relations utilisées.

L'exemple présenté ici est en bon accord avec ceux des émulsions déjà publiés ([5]); on voit que l'incertitude sur les lois fondamentales utilisées ne permet pas de déceler une éventuelle différence de masse entre le méson χ et le méson τ.

Émulsions.	L (μ).	g_{plateau}.	$g^* = \dfrac{g}{g_{\text{plateau}}}$.	$p\beta c$ (MeV).	$p\beta c$ désintégration.	$m_0 c^2$ (MeV).	R_i (μ).
1.....	1 330	19,04 ± 0,56	1,10 ± 0,075	132 ± 42		108 ± 37	108 665
2.....	2 660	18,65 ± 0,41	1,14 ± 0,055	254 ± 62		229 ± 62	95 660
3.....	2 700	18,46 ± 0,56	1,11 ± 0,060	175 ± 40		147 ± 37	108 340
4.....	2 750	19,38 ± 0,42	1,10 ± 0,055	120 ± 29	160 ± 12	98 ± 26	116 065
5.....	3 350	19,46 ± 0,38	1,15 ± 0,050	187 ± 42		170 ± 41	100 115
6.....	3 400	18,78 ± 0,43	1,14 ± 0,050	141 ± 32		127 ± 30	107 490
7.....	3 800	18,44 ± 0,45	1,15 ± 0,050	138 ± 32		126 ± 31	107 090
8.....	4 050	19,34 ± 0,42	1,16 ± 0,050	143 ± 30		133 ± 29	108 015
9.....	4 000	19,20 ± 0,60	1,13 ± 0,055	200 ± 40		175 ± 38	122 540
10.....	5 600	19,20 ± 0,60	1,15 ± 0,045	117 ± 22	155 ± 14	107 ± 22	119 840
11.....	5 800	18,54 ± 0,60	1,25 ± 0,055	130 ± 27		143 ± 31	100 540
12.....	4 750	19,03 ± 0,40	1,26 ± 0,045	153 ± 29		158 ± 32	104 315
13.....	3 350	18,54 ± 0,60	1,28 ± 0,055	171 ± 35		197 ± 42	104 865
14.....	3 100	19,03 ± 0,40	1,24 ± 0,055	120 ± 25	184 ± 16	130 ± 29	116 090
15.....	3 050	19,02 ± 0,43	1,29 ± 0,060	145 ± 30		170 ± 37	109 165
16.....	2 800	19,20 ± 0,42	1,27 ± 0,060	106 ± 24		121 ± 29	115 290
17.....	2 500	18,66 ± 0,41	1,37 ± 0,070	140 ± 30		183 ± 42	102 540
18.....	2 150	19,34 ± 0,42	1,36 ± 0,065	107 ± 25	179 ± 11	138 ± 34	107 065
19.....	2 000	18,98 ± 0,58	1,43 ± 0,070	104 ± 29		147 ± 42	101 640
20.....	2 080		1,35 ± 0,065	86 ± 22		110 ± 30	111 680
21.....	1 810		1,44 ± 0,070				104 655
22.....	1 800		1,44 ± 0,075				106 500
23.....	1 980		1,40 ± 0,070				111 880
24.....	1 980	18,96 ± 0,30	1,44 ± 0,070				110 360
25.....	1 750		1,50 ± 0,070				107 225
26.....	2 350		1,46 ± 0,060				111 025
27.....	2 500		1,47 ± 0,060				113 700
28.....	2 550		1,46 ± 0,070				116 725

([5]) M. G. K. MENON, *Thèse*, Bristol, 1952; M. BALDO, G. BELLIBONI, B. SECHI et G. T. ZORN, *Suppl. Nuovo Cimento*, 12, 1954, p. 220; J. CRUSSARD, T. F. HOANG et L. LEPRINCE-RINGUET, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 261.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Spectres infrarouges d'esters halogènes et isomérie de rotation.* Note (*) de M[lle] **Marie-Louise Josien** et M. **Raymond Calas**, présentée par M. Paul Pascal.

Le dédoublement de la bande $\nu(C=O)$ observé pour les acétates mono et dihalogénés est interprété par l'existence de deux isomères de rotation.

Au cours de l'étude infrarouge d'une série d'esters allyliques, étude dont le détail sera publié ultérieurement, un dédoublement de la bande d'absorption correspondant à la vibration de valence $\nu(C=O)$ a été observé dans certains cas. Ce même phénomène est apparu dans les spectres des esters méthyliques correspondants.

Le tableau suivant contient les fréquences mesurées à l'aide d'un spectromètre Perkin-Elmer, simple faisceau, modèle 12 C, armé d'un prisme de fluorure de calcium. Toutes les observations ont été faites en solutions diluées dans le tétrachlorure de carbone en vue d'éviter au maximum les interactions moléculaires (1).

	Composés.	Formules.	Fréquences $\nu(C=O)$ (cm^{-1}).
I.	Acétate d'allyle	$CH_3-COO-CH_2-CH=CH_2$	1746
II.	Monochloracétate d'allyle	$CH_2Cl-COO-CH_2-CH=CH_2$	1746-1768
III.	Dichloracétate d'allyle	$CHCl_2-COO-CH_2-CH=CH_2$	1753-1773
IV.	Trichloracétate d'allyle	$CCl_3-COO-CH_2-CH=CH_2$	1770
V.	Acétate de méthyle	$CH_3-COO-CH_3$	1750
VI.	Monochloracétate de méthyle	$CH_2Cl-COO-CH_3$	1750-1775
VII.	Dichloracétate de méthyle	$CHCl_2-COO-CH_3$	1755-1775
VIII.	Trichloracétate de méthyle	$CCl_3-COO-CH_3$	1776
IX.	Monobromacétate d'éthyle	$CH_2Br-COO-CH_2-CH_3$	1744-1760
X.	Phénoxyacétate d'allyle	$C_6H_5-O-CH_2-COO-CH_2-CH=CH_2$	1743-1769
XI.	Phénylacétate d'allyle	$C_6H_5-CH_2-COO-CH_2-CH=CH_2$	1743
XII.	Propionate de méthyle	$CH_3-CH_2-COO-CH_3$	1746

L'examen des résultats montre que les esters d'acétates mono- et dihalogénés (II, III, VI, VII, IX) ont deux bandes $\nu(C=O)$, ce fait contrastant avec la bande unique présentée par les acétates non substitués et les acétates trichlorés (I, IV, V, VIII). Seuls les acétates mono- et dihalogénés pouvant présenter une isomérie de rotation du type décrit récemment pour la mono-

(*) Séance du 13 avril 1955.

(1) M.-L. Josien et J. Lascombe, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2414; *J. Chim. Phys.* (sous presse).

chloracétone, $CH_2Cl—CO—CH_3$ ([2]), il semble possible de conclure dès maintenant dans les cas II, III, VI, VII, IX à l'existence de deux isomères de rotation. Une étude de l'effet de température sur les intensités relatives des deux bandes C=O reste nécessaire pour déterminer quelle est la forme la plus stable.

D'autre part, il est intéressant de noter que le phénoxyacétate d'allyle (X) possède deux bandes ν(C=O); en opposition, le phénylacétate d'allyle et le propionate de méthyle (XI, XII) n'en ont qu'une.

Ajoutons enfin que, à la lumière de ces expériences, le dédoublement de la bande ν(C=O) du chlorure de benzoyle, déjà signalé ([3]) et que nous avons vérifié, paraît explicable lui aussi par l'existence de deux isomères, la bande ν(C—Cl) semblant d'ailleurs elle-même dédoublée. Par contre, le benzoate de méthyle, le benzaldéhyde et l'acétophénone ne présentent qu'une bande ν(C=O).

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur quelques systèmes binaires d'alcanes normaux liquides à la température ambiante.* Note (*) de M. **Robert Salzgeber**, présentée par M. Louis Hackspill.

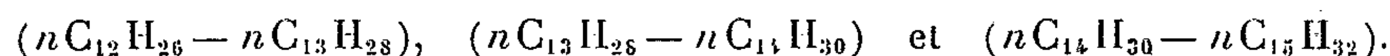
Les systèmes binaires dodécane-tridécane, tridécane-tétradécane et tétradécane-pentadécane ont été étudiés par analyse thermique. On a montré que dans chacun de ces cas il y a formation d'une solution solide continue, compliquée par des phénomènes de transition du côté de l'alcane pair.

Dans la série homologue des alcanes normaux liquides à la température ambiante, l'existence de formes polymorphes n'avait été signalée jusqu'ici que dans le cas des dérivés impairs.

La complexité des résultats obtenus dans une étude préliminaire du système dodécane-tetradécane nous a fait soupçonner l'existence de formes de transition au voisinage des températures de fusion des corps purs.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons étudié systématiquement les diagrammes binaires de ces alcanes avec leurs homologues voisins impairs. On sait que ces derniers présentent également des formes de transition, mais cette transition a lieu sur les corps purs et à des températures très en dessous des températures de fusion ([1]).

Dans cet ordre d'idée nous avons étudié les systèmes binaires suivants :



$$(nC_{12}H_{26} - nC_{13}H_{28}), \quad (nC_{13}H_{28} - nC_{14}H_{30}) \quad \text{et} \quad (nC_{14}H_{30} - nC_{15}H_{32}).$$

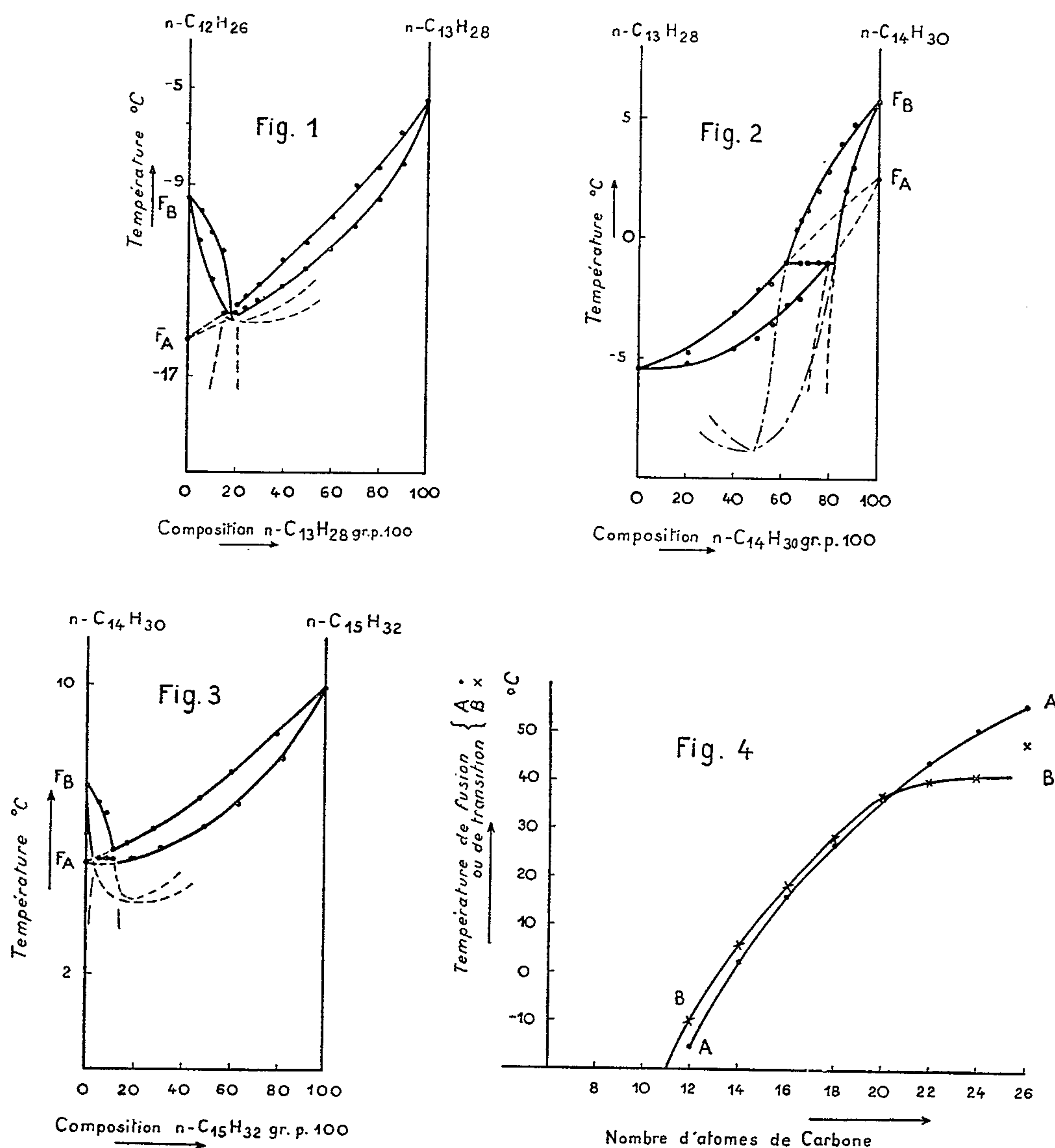
([2]) Mizushima et coll., *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 815.

([3]) Rasmussen et Brattain, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 1073.

(*) Séance du 13 avril 1955.

([1]) M. D. Tilicheev et coll., *J. Gen. Chem.*, 21, 1951, p. 1229-1237, C. A., 1952-1953 g.

Les résultats des mesures sont représentés par les figures 1, 2 et 3, dans lesquelles nous avons éliminé pour des raisons de clarté un certain nombre de points expérimentaux. On voit que dans chacun de ces cas on a affaire à une solution solide continue compliquée par des phénomènes de transition du côté de l'alcane pair.



En effet on observe lors de la fusion de mélanges riches en alcane pair un léger palier dont la netteté diminue à mesure que l'on se rapproche de la composition du corps pur. Ces phénomènes étant peu sensibles à l'analyse thermique, nous avions conclu dans l'étude du système tétradécane-penta-

décane précédemment publié ([2]) à un système simple du type III (solution solide avec minimum ([3]).

En fait la comparaison des résultats obtenus dans l'étude de ces trois systèmes binaires semble indiquer qu'il s'agit d'un cas d'isodimorphie; la forme stable de l'alcane pair donnerait alors avec la forme stable de l'alcane impair une solution solide avec minimum du type III, la forme instable de l'alcane pair donnant avec l'alcane impair une solution solide continue du type I. L'intersection des deux diagrammes possibles fournit un palier eutectique limité, que l'analyse thermique met en évidence.

Nous avons pu déterminer ainsi par extrapolation les températures de fusion des formes instables du dodécane et du tétradécane.

Les valeurs ainsi trouvées, respectivement — 15°,5 et 2°,6, s'alignent avec les points de fusion des formes instables des alcanes pairs supérieurs ([4]) comme le montre la figure 4.

ÉLECTROLYSE. — *Propriétés électriques des solutions de métaux alcalins dans l'ammoniac liquide : l'effet Wien.* Note (*) de MM. **Gérard Lepoutre** et **Andrew Patterson**, Jr., transmise par M. Jean Cabannes.

Les métaux alcalins se dissolvent dans l'ammoniac liquide. On admet depuis Kraus ([1]) que le métal s'y trouve partiellement dissocié en ions métalliques et en électrons; ces solutions présentent donc l'intérêt d'avoir des propriétés intermédiaires entre celles des électrolytes et celles des métaux. Nous avons déjà fait des mesures de leur conductance et de leur pouvoir thermoélectrique ([2]). Nous donnons ici les premiers résultats relatifs à leur effet Wien : augmentation de conductance des solutions avec le champ qui leur est appliqué ([3]). (Pour les électrolytes faibles, l'effet Wien provient d'un accroissement de la dissociation, et permet de calculer les constantes de dissociation).

Nous avons travaillé à — 78° C, avec deux pointes de platine comme électrodes. Le champ est mal défini, mais, le platine catalysant la décomposition de nos solutions, l'emploi de disques est prohibé. Pour connaître le champ, il

---

([2]) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 420.

([3]) Nomenclature selon Roozeboom.

([4]) J. W. C. Phillips et S. A. Mumford, *J. Chem. Soc.*, 1934, p. 1658.

(*) Séance du 13 avril 1955.

([1]) Revue générale de la question dans *J. Chem. Ed.*, 30, 1953, p. 83.

([2]) G. Lepoutre, *Thèse*, Université Yale, New Haven, Conn., U. S. A., 1953; J. Dewald et G. Lepoutre, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 3369; J. Dewald et G. Lepoutre, *J. Chim. Phys.*, 51, 1954, p. 282.

([3]) Pour l'effet Wien en général, *voir* par exemple : Harned et Owen, *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*, Reinhold, New York, 1950.

faudra étalonner la cellule avec des solutions dont l'effet Wien est déjà connu; en attendant, on peut parler de voltage appliqué aux électrodes, et on peut montrer expérimentalement que le voltage, en volts, et le champ, en volts/cm, sont du même ordre de grandeur.

Nous appliquons aux solutions, des signaux carrés, d'une longueur de 2 μs, sous une tension de 0 à 13,5 kV. L'appareillage nécessaire et le principe du pont différentiel de mesure ont été déjà décrits ([4]). Nous améliorons la technique en modifiant la branche de comparaison du pont. On y mettait jusqu'ici une autre solution, soumise au même champ. On éliminait ainsi la plus grande partie du changement de conductance par effet Joule. Mais on n'obtenait qu'une différence d'effet Wien entre deux solutions. Nous comparons notre solution à une résistance sans coefficient de température et sans variations avec le voltage appliqué. Et nous mesurons expérimentalement l'effet Joule de la solution afin de l'éliminer de nos résultats. Cette mesure est basée sur le fait suivant : si la conductance de la solution restait constante pendant le passage d'un signal à voltage fixe, ce signal, après passage dans le pont différentiel, prendrait sur l'écran de l'oscilloscope l'aspect d'une droite horizontale; nous obtenons en fait une oblique, dont la pente correspond à la diminution de résistance de la solution pendant le passage du courant par effet Joule; cette pente permet de calculer et d'éliminer cet effet.

Voici les résultats de deux de nos expériences :

Expérience 2 : concentration $1,8.10^{-2}$ M.

kV	1,25	2,50	3,75	5,00	6,25	7,50
$\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ %	$0,3_5$	$0,6_2$	1,0	1,3	1,9	2,1

Expérience 3 : concentration $1,6.10^{-2}$ M.

kV	4,5	9,0	13,5
$\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ %	$0,7_2$	3,1	4,7

(Les variations relatives de conductances, $\Delta\lambda/\lambda$ %, ne sont pas encore mesurées avec beaucoup de précision : erreurs possibles de plusieurs unités sur la première décimale).

On peut représenter graphiquement ces résultats; on obtient la même forme de courbe que pour les électrolytes faibles en solutions aqueuses; mais l'effet est ici beaucoup plus grand; par exemple, pour l'acide acétique en solution aqueuse ([4]), on n'obtient un effet de 4 % que pour un champ de 100 kV/cm (à la concentration $7,5.10^{-4}$ M); il suffit ici de 15 kV/cm.

([4]) GLEDHILL et PATTERSON, *J. Phys. Chem.*, 56, 1952, p. 999.

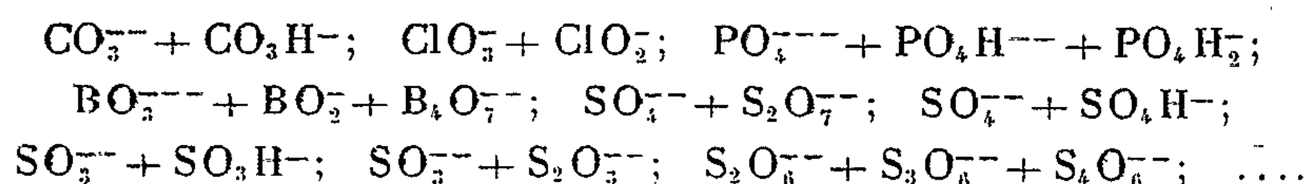
Il nous reste à améliorer la précision des lectures, à étendre ces lectures vers des champs plus élevés, et à étalonner la cellule en champs. Nous espérons pouvoir alors interpréter la valeur exceptionnelle de cet effet Wien par le mode de présence des électrons dans ces solutions.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Applications des spectres d'absorption infrarouges réalisés sur une goutte de solution aqueuse*. Note de M. **Clément Duval**, présentée par M. Georges Chaudron.

On enregistre des portions de spectres d'absorption infrarouges sur une goutte de 1/100 ml entre lamelles de bromo-iodure de thallium et l'on cite deux applications en rapport avec la micro-analyse : une étude des stilliréactions et une étude de micro-cinétique.

On utilise des cuves à parois de bromo-iodure de thallium (substance commerciale et transparente au moins jusqu'à 40 μ) résistantes non seulement vis-à-vis de l'eau mais avec un grand nombre de corps minéraux même à l'eau de Javel. Les gouttes bien calibrées de 1/100 ml sont alors étendues entre rondelles de 2,4 cm de diamètre directement applicables contre la fente du spectromètre, donc en une couche d'environ 0,02 mm ne renfermant souvent que quelques microgrammes de substance dissoute. Il a d'abord été possible de vérifier le fait suivant, non évident, en rapprochant les spectres divers publiés par application de notre méthode des poudres, en collaboration avec Jean Lecomte depuis 1940 : *un même corps anhydre, non combinable à l'eau, donne exactement le même spectre infrarouge à l'état de poudre ou en solution aqueuse*. Lorsqu'on dilue la solution, la forme des bandes change mais non la longueur d'onde des maxima d'absorption.

1. *Études sur les stilliréactions*. — Les cations simples sont transparents dans la région choisie de 900-1500 cm^{-1} mais la plupart des anions minéraux y présentent au moins une bande rapportée, en général, aux vibrations de valence. Or, on est loin de connaître pour chaque anion une réaction colorée spécifique. L'absorption infrarouge avec la technique précitée permet de déceler et permettra éventuellement de doser les constituants des mélanges d'ions suivants (sur quelques μg de substance) :



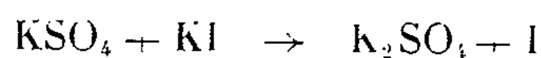
$$CO_3^{--} + CO_3H^-;\quad ClO_3^- + ClO_2^-;\quad PO_4^{---} + PO_4H^{--} + PO_4H_2^-;$$
$$BO_3^{---} + BO_2^- + B_4O_7^{--};\quad SO_4^{--} + S_2O_7^{--};\quad SO_4^{--} + SO_4H^-;$$
$$SO_3^{--} + SO_3H^-;\quad SO_3^{--} + S_2O_3^{--};\quad S_2O_6^{--} + S_3O_6^{--} + S_4O_6^{--};\quad \ldots$$

Les résultats numériques des limites de dilution et le rappel des fréquences des bandes sélectionnées sont publiés dans un autre recueil; il faut remarquer que l'opération complète : préparation d'une cuve avec l'eau bidistillée, inscription du spectre à vide, confection de la cuve avec la goutte de solution,

enregistrement de la portion de spectre, étalonnage des bandes tracées, identification, ne dure que 17 à 20 mn et l'on conserve un document traduisant fidèlement l'état ionique actuel de la microgoutte de solution aqueuse sans avoir la crainte de déplacer un équilibre par un réactif chimique, comme cela peut arriver pour certains mélanges usuels cités plus haut.

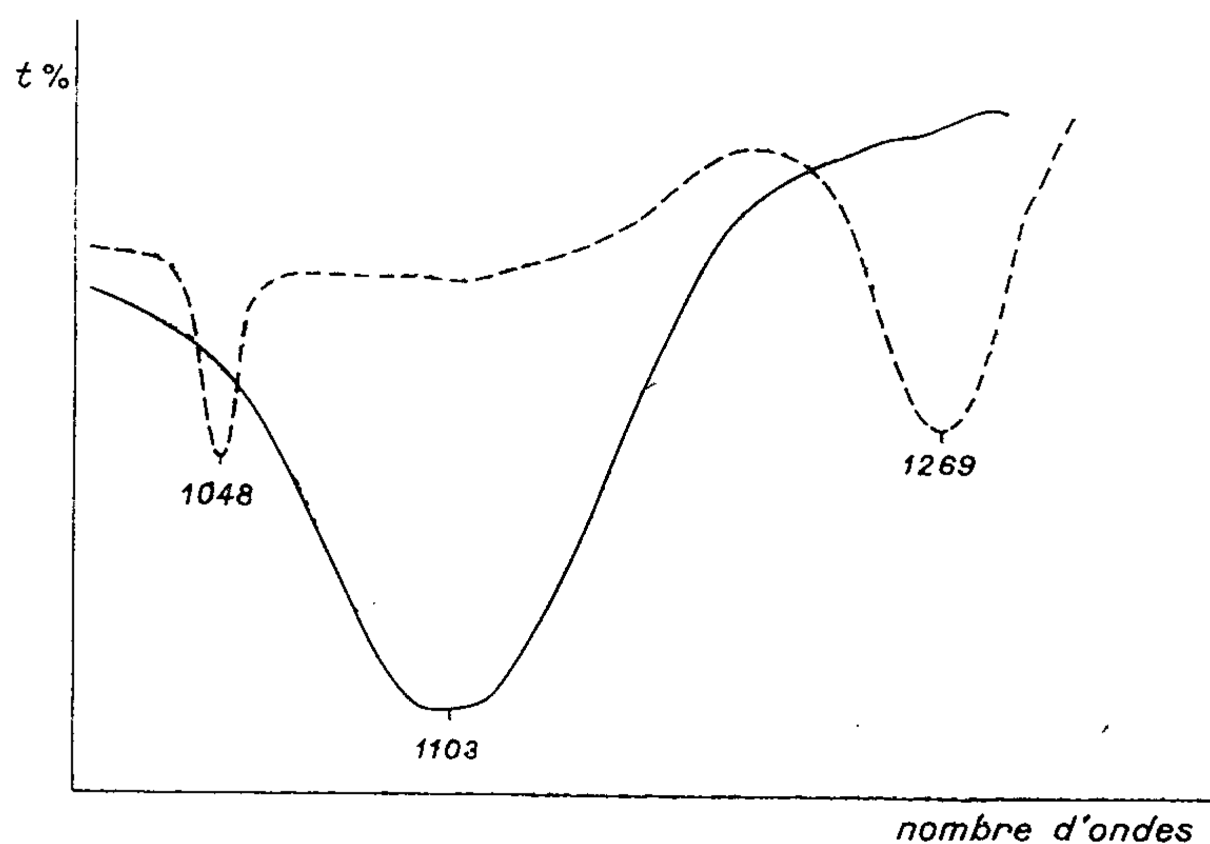
2. *Étude sur la cinétique des réactions.* — Nous proposons le mot *microcinétique* pour la nouvelle technique. Celle-ci permet de suivre sur une goutte de solution, sans effectuer de prélèvements périodiques, l'apparition ou la disparition de bandes bien choisies.

Nous avons montré, en commun avec Pascal, Lecomte et Paquot ([1]) que les persulfates en poudre présentent la formule double $M_2S_2O_8$. En solution aqueuse, le persulfate de potassium donne exactement le même spectre dans la région précitée (courbes en bâtons rompus) avec maxima d'absorption pour 1 048 et 1 269 cm^{-1}. D'ailleurs, Vèzes ([2]) a étudié longuement une réaction lente qu'il formule



$$KSO_4 + KI \rightarrow K_2SO_4 + I$$

et qu'il trouve du premier ordre avec des concentrations choisies. Or, l'iodure de potassium et l'iode sont transparents dans la région 1015-1280 cm^{-1}; le sulfate de potassium (courbe en trait plein) fournit à 1103 cm^{-1} une bande forte attribuable à la vibration de valence du tétraèdre SO_4, encadrée par les deux bandes du persulfate.



Toutes les 15 mn, on peut enregistrer le fragment de courbe dans la région précitée; la bande de 1048, disparaît la première; celle de 1269 cesse

([1]) *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 118.
([2]) *Leçons de Chimie-Physique*, Paris, Vuibert, 1927, p. 272.

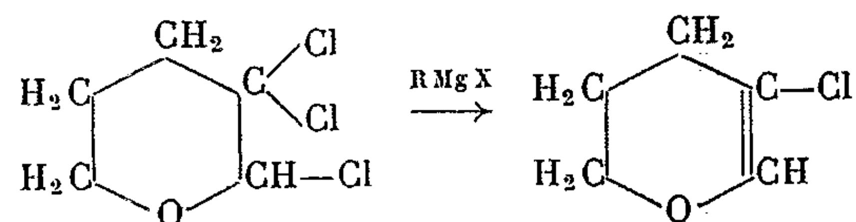
d'être visible au bout de 2 h tandis que se creuse de plus en plus la bande de 1103 cm^{-1}. On peut aussi placer la plume de l'inscripteur une fois pour toutes sur 1103 cm^{-1}, puis on laisse se dérouler le papier enregistreur dont la plus grande vitesse (avec notre appareil) est 5 cm/mn. Nous pensons que sur une quantité de substance aussi minime, la constance de température est également bien, et sinon mieux, assurée dans le spectromètre Perkin-Elmer que dans un thermostat contenant 5 l de solution où l'on prélève toutes les 15 mn 25 cm^3 de liquide. On pourrait objecter que nos quelques microgrammes de substance s'échauffent puisqu'ils absorbent l'infrarouge mais ce phénomène ne doit pas atteindre 1/100e de degré. Nous n'avons pu vérifier naturellement une marche du premier ordre pour la réaction.

Si l'on ajoute que la technique très simple que nous proposons se prête aisément à l'examen d'une goutte de sang, de lait, de vin, d'éluat chromatographique, etc., on voit qu'elle se promet de susciter des applications théoriques et pratiques dans des domaines variés.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation et propriétés des alcoyl-2 dichloro-3.3 tétrahydropyrannes*. Note (*) de M. **Olivier Riobé**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les alcoyl-2 dichloro-3.3 tétrahydropyrannes, se préparent avec de bons rendements, par action des organo-cadmiens sur le trichloro-2.3.3 tétrahydropyranne, en milieu xylénique. Le sodium divisé les transforme en *trans*-alcoyl-5 pentène-4 ols-1, par un mécanisme difficile à interpréter.

Comme nous l'avons indiqué précédemment ([1]), ([2]), les organo-magnésiens réagissent lentement sur le trichloro-2.3.3 tétrahydropyranne, en éliminant deux atomes de chlore vicinaux, sans substitution appréciable de l'atome de chlore en α de l'oxygène pontal par le radical du réactif de Grignard.



On obtient d'ailleurs le même résultat, mais plus rapidement, avec le *chloro-3 dibromo-2.3 tétrahydropyranne* $C_5H_7OClBr_2$ ($É_{24}$ 131°; N_D^{12} 1,5690; D_4^{12} 2,022), préparé par addition de brome, à — 5°, sur le chloro-3 dihydro-5.6 pyranne.

Ce chloro-3 dibromo-2.3 tétrahydropyranne, laissé en contact avec l'eau,

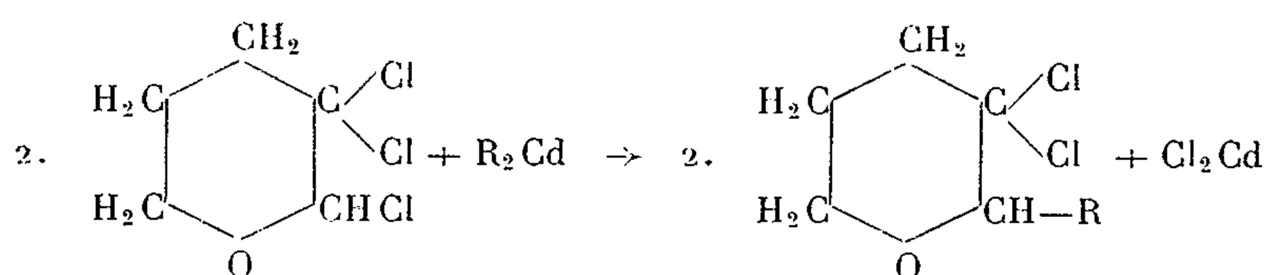
(*) Séance du 13 avril 1955.

([1]) O. Riobé, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2152.

([2]) O. Riobé, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, p. 920.

abandonne des cristaux incolores d'*hydroxy*-2 *chloro*-3 *bromo*-3 *tétrahydropyranne* $C_5H_8O_2ClBr$ (F 89°) recristallisable dans le tétrachlorure de carbone, et donnant avec la dinitro-2.4 phénylhydrazine, une bis-dinitro-2.4 phénylhydrazone (F 216°) déjà décrite ([1]).

Pour obtenir avec un meilleur rendement les alcoyl-2 dichloro-3.3 tétrahydropyrannes, nous avons dû employer les dérivés organo-cadmiens. Ces derniers, mis en contact avec le trichlorure au sein du xylène anhydre, conduisent, avec un rendement moyen de 50 %, aux dérivés alcoylés correspondants.



A une molécule d'halogénure d'alcoyl-magnésium en solution dans l'éther anhydre, on ajoute, à la température ordinaire, une demi-molécule de chlorure de cadmium sec et pulvérisé. Après 4 h de chauffage au bain-marie, l'éther est chassé et remplacé par une égale quantité de xylène. On ajoute alors un peu moins d'une molécule de trichlorotétrahydropyranne, puis on chauffe durant 5 h à douce ébullition. Après traitement par la glace et dissolution de la magnésie par l'acide sulfurique à 10 %, on extrait au xylène, sèche sur un fragment de potasse et rectifie.

Nous avons préparé ainsi les composés dont les constantes sont rassemblées dans le tableau suivant

$H_2C—CH_2—CH_2—CCl_2—CH—R$ (cycle fermé par O entre H_2C et CH)

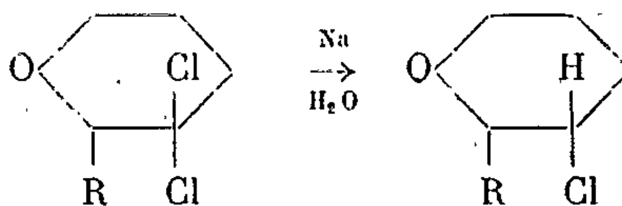
R.	Formule brute.	É°.	F°.	N_D.	D_4.	Cl % Calculé.	Cl % Trouvé.
C_2H_5	$C_7H_{12}OCl_2$	$91–94_{20}$	·	$1,4762_{22}$	1,188	38,80	38,60
C_4H_9	$C_9H_{16}OCl_2$	$121–123_{18}$	–	$1,4752_{21,5}$	$1,131_{21,5}$	33,65	33,60
C_6H_5	$C_{11}H_{12}OCl_2$	$143–145_4$	83°	–	–	30,75	30,65

En traitant par 4 atomes de sodium finement pulvérisé, une molécule de ces alcoyl-dichloro-tétrahydropyrannes en solution tétrahydrofurannique, on obtient, sans dégagement d'hydrogène, les *trans*-alcoyl-5 pentène-4 ols-1. Ces alcools sont en tous points identiques à ceux que nous avons déjà décrits ([3]) même spectre I. R., mêmes allophanates, mêmes densité et indice de réfraction, même combinaison acétalique avec le dihydropyranne.

([3]) O. Riobé, *Ann. Chimie*, 4, 1949, p. 593.

Si nous faisons agir seulement 2 atomes de sodium pulvérisé sur une molécule d'alcoyl-dichloro tétrahydropyranne en solution tétrahydrofurannique, nous isolons dans les fractions de tête un mélange, difficilement séparable par distillation, de *cis* alcoyl-2 chloro-3 tétrahydropyranne et d'alcool primaire γ-éthylénique. Mais cet alcool peut être fixé à l'état d'acétal par action du dihydropyranne en présence d'acide chlorhydrique concentré.

Appliquées au butyl-dichlorotétrahydropyranne, ces réactions nous permettent d'isoler le *nonénoxy-2 tétrahydropyranne*, $C_{14}H_{26}O_2$ ($É_{16}$ 150°; N_D^{11} 1,4595; D_4^{11} 0,914), et l'on peut alors séparer, par distillation, le *cis*-butyl-2 chloro-3 tétrahydropyranne identique à celui que nous avons déjà décrit (³) ($É_{20}$ 113°; N_D^{10} 1,4700; D_4^{10} 1,040). C'est ce produit intermédiaire qui, par action du sodium, conduit au nonène-4 *ol*-1. Tout se passe donc comme si, dans la réaction, un des atomes de chlore en β était remplacé par un hydrogène :



Un phénomène analogue a été observé par R. Paul et S. Tchelitcheff (⁴), en faisant réagir le sodium sur les alcoyl-1 chloro-3 pipéridines, ce qui a conduit ces auteurs aux alcoyl-1 pipéridines.

MINÉRALOGIE. — *Étude minéralogique du gîte de wolfram de Teissières-les-Boulies (Cantal).* Note (*) de Mlle **Simonne Caillère** et M. **François Kraut**, transmise par M. Charles Mauguin.

Le gisement tungstifère de Teissières fait partie d'un ensemble minéralisé qui s'étend au Sud-Est d'Aurillac dans les formations cristallophylliennes. Il se loge dans des schistes à muscovite ou à deux micas traversés par des filons de quartz. Ceux-ci renferment, outre le wolfram, des sulfures de fer et de cuivre.

L'examen microscopique montre que le schiste se charge au voisinage immédiat des filons d'une grande quantité de tourmaline et accessoirement de grenat et d'orthose. La calcite y forme de minces couches parallèles. A l'instar des porphyroblastes, les cristaux de tourmaline englobent des grains de quartz et des lamelles de mica. Ces inclusions conservent leur orientation initiale, par conséquent la tourmalinisation n'affecte pas la texture de la roche.

(⁴) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2089.

(*) Séance du 13 avril 1955.

Si la tourmaline se dépose en dehors du filon proprement dit, les minerais métalliques se concentrent principalement dans la veine siliceuse, quoique les sulfures se répandent en partie dans le schiste limitrophe.

Nous donnerons quelques précisions sur la minéralisation de deux filons actuellement exploités.

Filon 13. — Nous avons étudié les étages 450 et 470 de ce filon.

Étage 450. — Dans la gangue siliceuse, le wolfram se développe en cristaux automorphes pénétrés ou recoupés par les sulfures. Parmi ceux-ci, la pyrite est la plus abondante. Elle s'est mise en place après le wolfram et avant la marcasite et la chalcopyrite qui l'englobent. Le mispickel apparaît dans la tourmalinite seul ou associé aux sulfures; exceptionnellement, il accompagne le wolfram dans le filon. Enfin la blende, très accessoire, renferme des émulsions de chalcopyrite.

Étage 470. *Travers-bancs n°* 2 *et* 3. — Au niveau 470 l'examen microscopique révèle la présence d'assez nombreux cristaux d'apatite dans le schiste.

La minéralisation comprend une phase tungstifère suivie d'une phase sulfurée relativement riche en cuivre. En effet, les cristaux de wolfram sont traversés par les sulfures de fer toujours associés à la chalcopyrite, elle-même accompagnée par des minéraux secondaires, covelline et chalcopyrite. De petites plages de pyrrhotite apparaissent dans la gangue, dans la pyrite et la chalcopyrite.

Filon n° 2. *Cauvignat.* — Le minerai a la même composition qu'à l'étage 450 du filon 13. Après le wolfram se sont déposés les sulfures : pyrite, marcasite, chalcopyrite, pyrrhotite et blende.

Il ressort de cette brève description que le gisement de Teissières, comme la plupart des dépôts de tungstène ne renfermant pas d'étain, est caractérisé par une composition minéralogique simple.

La roche encaissante n'a pas subi de dégradation notable, et c'est à peine si la biotite est chloritisée. La tourmalinisation du schiste est le seul phénomène constructif pouvant être en relation avec des émanations magmatiques. Le granite affleure en effet aux environs de Leucamp à 2 km de la mine.

On considère comme essentiel dans l'histoire d'un gîte filonien l'ordre de dépôt de ses constituants. Cette chronologie est basée sur les températures de formation des minéraux, déduites le plus souvent de données expérimentales et sur les rapports mutuels en supposant qu'un minéral est postérieur à un autre qu'il englobe. Mais ces critères n'ont pas une valeur absolue, aussi nous essaierons de faire intervenir d'autres considérations.

Par sa composition, le gisement de Teissières se place parmi les dépôts de transition pneumatolytiques-hydrothermaux. Les minéraux typiques

de la phase pneumatolytique sont la tourmaline et le wolfram, tandis que les sulfures appartiennent essentiellement à la phase hydrothermale.

Si l'on suppose que le filon se remplit à partir des parois, les minéraux les plus anciens doivent se trouver près de la roche encaissante, ce qui est vrai pour la tourmaline.

Par contre, le wolfram réputé pneumatolytique se trouve à l'intérieur du filon.

Pour expliquer la place relative occupée par chacun des constituants, il suffit de tenir compte de leurs densités et des poids atomiques de leurs éléments.

En partant de la partie axiale du filon, les minéraux essentiels se suivent dans l'ordre décroissant des densités, les éléments qui les caractérisent sont de plus en plus légers.

Par conséquent, nous admettons au premier stade de la minéralisation un apport pneumatolytique comprenant dans un milieu très siliceux à la fois les éléments de la tourmaline, des sulfures et du wolfram. Les plus légers et les plus volatils s'échappent vers les parois de la fissure, tandis que les plus lourds se localisent dans la partie centrale.

Dans la phase hydrothermale, seuls les sulfures continuent à se déposer.

GÉOLOGIE. — *Découverte de nouveaux dépôts et d'industries préhistoriques, en couche dans les alluvions quaternaires de la Saoura (Sahara Occidental).* Note (*) de Mlle **Henriette Alimen**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Au cours de la mission que je viens d'accomplir dans la Saoura, j'ai repéré des alluvions consolidées, servant de soubassement à la terrasse principale de sables gris-vert de cet oued. Ces alluvions consolidées correspondent à un cycle sédimentaire qui n'était pas encore identifié dans cette vallée, et à un Pluvial dont j'avais seulement soupçonné l'existence (1). Les faits nouveaux qui font l'objet de cette Note révèlent l'ampleur de ce Pluvial, et en outre raccordent, pour la première fois au Sahara Occidental, la chronologie géologique et la chronologie préhistorique, grâce à la découverte de quartzites taillés dans les sédiments de ce cycle. L'ensemble des faits aujourd'hui connus, peut se résumer comme suit, en ce qui concerne le Quaternaire dans la Saoura.

1. *Premier Pluvial. Conglomérats et grès de Mazer* (alt. relative 45 m). — On peut définir le début du Quaternaire, en l'absence de faunes, par les

(*) Séance du 4 avril 1955.

(1) *XIXe Congrès géologique international, Monographies régionales*, 1re série, Algérie, n° 15, p. 85 à 112 et tableau chronologique.

premiers stades de creusement dans les formations, vraisemblablement pliocènes, de la Hamada. Encaissé de 20 m sous le sommet de la Hamada, le lit de cette Saoura fossile, bien observable à Mazer notamment, surmonte de 45 m le thalweg actuel. Ses dépôts consistent en conglomérats à ciment siliceux, durs et en grès à stratifications entrecroisées; ils sont très érodés, ne subsistant qu'en placages sur les berges de l'ancien cours ou en petites buttes-témoins (gara).

2. *Second Pluvial. Conglomérats et grès de la gara Taourirt* (alt. relative 10-15 m). — Attaquant les premiers dépôts du Quaternaire, puis la dalle de meulière sur laquelle coulait la première Saoura, et descendant à travers les sédiments pliocènes (« torba »), le creusement du deuxième Pluvial a atteint le soubassement primaire jusqu'à un niveau peu différent du thalweg actuel. Les dépôts qui ont suivi ne sont observables qu'en peu de points : Sud de Mazer, Sud de Béni-Abbès (gara Taourirt), Kerzaz. Ce sont encore des conglomérats à ciment siliceux, épais de 10 à 15 m, où s'intercale, à la partie moyenne, soit un niveau de grès à stratifications entrecroisées (Mazer, gara Taourirt), soit un ravinement (Kerzaz).

3. *Troisième Pluvial. Sables gris-vert de la Saoura* (alt. relative 20-25 m). — Les cailloutis précédents ont été démantelés par une intense érosion qui a de nouveau recreusé le lit, en général jusqu'au soubassement primaire. Le remblaiement postérieur a introduit un type tout différent de sédimentation, de caractère semi-aride. Une vingtaine de mètres de sables fins, gris-vert, assez cohérents, constituant l'essentiel de la terrasse principale de la Saoura, reposent sur les lambeaux conservés des conglomérats de type Taourirt. Aucune tendance à la cimentation n'existe dans ces dépôts, sauf à la partie tout à fait supérieure, que couronne une dalle peu épaisse de tuf gréseux à ciment calcaire, à Végétaux et Mollusques saumâtres.

Comme je l'ai indiqué en 1952, ce remblaiement a été suivi d'une phase d'humidité mineure, à deux épisodes, qui a donné deux terrasses d'érosion (15-10 m et 10-5 m), avec parfois de faibles apports longitudinaux pour la seconde.

4. *Dernière phase humide. Sables jaune-brun de la plus basse terrasse* (alt. relative 2-5 m). — Encore une fois la Saoura a creusé son lit jusqu'au substratum primaire, puis a déposé les sables jaune-brun, dans lesquels s'encaisse le lit majeur actuel, à 2-5 m en contrebas de la surface de ces dernières alluvions.

Présence d'Acheuléen dans les conglomérats de 10-15 m, *subordonnés aux sables gris-vert.* A Kerzaz, un ravinement sépare les conglomérats de type Taourirt en deux couches. C'est la couche supérieure, épaisse de 5 m, qui m'a fourni deux pièces acheuléennes parfaitement typiques, en quartzite, et

quelques éclats. De sa base, juste au-dessus de la surface de contact avec la couche inférieure, provient un hachereau; du sommet, tout près du contact avec les sables gris-vert, provient un biface. De ces pièces, une étude typologique plus poussée sera faite ultérieurement. D'emblée cependant, elles apparaissent beaucoup plus évoluées que l'Acheuléen de Ternifine (département d'Oran) récemment recueilli par C. Arambourg, dans les couches à *Machairodus* qui ont donné des restes humains (*Atlanthropus mauritanicus*), mais elles sont nettement plus archaïques que l'Acheuléen de l'Erg Tihodaïne (pourtours du Hoggar), associé, dans des couches lacustres, à *Elephas* (*Archidiskodon*) *recki* (²).

Conclusions. — La succession des cycles sédimentaires de la Saoura semble pouvoir se traduire actuellement en langage de Pluviaux africains. Au Pluvial *Kaguérien* appartiennent les dépôts de très hauts niveaux, où se manifestent des silicifications importantes. Au cours du Pluvial *Kamasien*, à deux phases, après creusement de la vallée jusqu'au niveau actuel, se sont déposés des graviers, postérieurement consolidés par un ciment siliceux, où on distingue deux nappes. La nappe supérieure contient de l'*Acheuléen*. Au dernier Pluvial (*Gamblien*), le lit de la Saoura s'est encore creusé jusqu'au niveau actuel, puis des sables, non consolidés ultérieurement, ont remblayé le lit, noyant les formations précédentes. Ensuite, il n'y a plus eu que des phases mineures de pluviosité.

GLACIOLOGIE. — *Surimposition d'un débordement glaciaire à un glacier d'éboulis*

Note de M. **Louis Lliboutry**, transmise par M. Léon Moret.

Observation dans les Andes de Santiago d'un glacier d'éboulis entrainé et laminé par un glacier surimposé. Apparition de plis couchés dans la zone de contact, et usure des débris contenus dans le glacier d'éboulis.

Dans une lettre à l'éditeur du *Journal of Glaciology* (¹) nous avions attiré l'attention sur certains glaciers des Andes de Santiago qui avaient avancé de plusieurs kilomètres à l'époque contemporaine : les couches inférieures des parties en crue sont extrêmement riches en débris et fortement stratifiées. Ainsi, dans le Massif du Nevado Juncal, le Glacier Juncal Sud au Gran Salto de l'Olivares, et le Glacier du Cerro Negro. Conformément aux idées en cours, nous croyons alors que ce matériel avait été ôté du sol et incorporé aux couches

---

(²) C. Arambourg et R. Hoffstetter, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 72; C. Devillers, *C. R. Som. Soc. Géol. Fr.*, 1948, p. 189-191 ; C. Arambourg, *Travaux Institut Recherches sahariennes*, Alger, 5, p. 7-18.

(¹) L. Lliboutry, *J. of Glaciology*, 2, 1953, p. 296.

profondes du glacier. Après la découverte, à quelques centaines de mètres du Glacier du Cerro Negro, de petits glaciers souterrains décrits dans une précédente Note et baptisés glaciers d'éboulis, nous pensons qu'il y a eu avant tout décapage et laminage par le glacier en crue d'un glacier d'éboulis préexistant.

Certaines moraines profondes, qui se présentent comme un lit de glace très riche en débris plutôt que comme un pergélisol, pourraient s'être formées ainsi en période d'englacement, comme un phénomène périglaciaire, car la captation directe de débris par le fond des glaciers reste toujours à prouver.

Nous avons examiné plus en détail le Glacier du Cerro Negro. Pour faciliter la description nous appellerons *glacier blanc* la couche supérieure surimposée, et *glacier noir* la couche inférieure, ancien glacier d'éboulis.

Le glacier blanc, débordement du Glacier Olivares Beta, s'étend sur une pente de 35° environ depuis un collet à 4 600 m jusqu'à son front vers 4 000 m, front qui recule actuellement d'une dizaine de mètres par an. Il n'a plus que quelques mètres d'épaisseur dans sa partie inférieure, aussi sa vitesse n'y est que de 1 m par an environ. Sa surface est profondément burinée en pénitents de glace. Le glacier noir n'est bien visible que là où le glacier blanc l'a protégé de la fusion, ou plutôt sur le pourtour de cette zone, qui forme une falaise de 5 à 8 m de haut. Ailleurs on ne voit que la moraine d'ablation, d'où pointe par endroits la roche en place. Le tout se prolonge vers l'aval par un glacier rocheux, qui atteint le fond de la vallée (3 400 m).

Dans le glacier noir alternent des lits de glace pure, avec quelques grosses bulles d'air, et des lits de glace chargée de 18 à 25 % de débris (en poids), lits ayant chacun quelques décimètres d'épaisseur. La continuité des lits n'est que grossière : ils présentent des interruptions, discordances et branchements, tout comme dans un glacier d'éboulis. Alors que ces lits au voisinage du sol lui sont parallèles, au voisinage du glacier blanc ils sont extrêmement plissés, les axes des plis étant horizontaux. On observe des plis couchés, des plis-failles, tous les aspects d'une tectonique d'écoulement due non au poids intrinsèque des couches, mais à leur charriage, à leur entrainement par une couverture. Nous avons observé en particulier un pli oblique se couchant vers l'aval en l'espace de deux ans. Il y a en général continuité avec les plis que présentent les strates sans bulles du glacier blanc dans sa partie inférieure.

Vers 4 000 m les lits de glace à débris, observés de près, présentent à leur tour une structure secondaire, et se composent de :

1° des strates de glace limoneuse (grains transparents de 0,5 mm enrobés de glace opaque), provenant de névé où a regelé de l'eau limoneuse;

2° des strates de glace très pure et à peu de bulles, de 0,5 mm à 1 cm d'épaisseur, présentant parfois des plissotements secondaires, sinuosités et plis couchés dont le front est tourné vers l'aval. L'examen entre polaroïds montre des cristallites de forme compliquée de 1 cm² environ, entourés de cristallites

de 2 à 3 mm de diamètre, texture hétérogène qui semble être la règle lorsque la glace a été soumise à des cisaillements importants (²);

3° des graviers et cailloux enchassés au hasard.

Vers 4200 m cette stratification secondaire est moins nette, et les plissotements moins prononcés.

De la glace à débris a été prélevée aux cotes 4000, 4200, et dans un glacier d'éboulis voisin. Après fusion et évaporation totale de la glace, l'étude des cailloux présents (porphyrite à grain fin) et la granulométrie des débris a donné les résultats provisoires suivants :

A la suite du laminage et de l'entraînement sur quelques centaines de mètres par le glacier surimposé : *a.* l'émoussé (indice de Cailleux) est passé, pour des échantillons de 35-65 mm de long, de 15-35/1000e à 30-70/1000e; *b.* les cailloux d'aplatissement supérieur à 2 ont disparu (brisés?), et les valeurs se sont groupées autour de 1,5; *c.* la teneur des débris en gravillon et sable grossier (passant des mailles de 10×10 mm, retenus par des mailles de 1×1 mm) a décru de 50 à 25 %, tandis que la teneur en sablon et limons (passant par des mailles de $0,2\times0,2$ mm) a cru de 10 à 35 %. (Pour calculer ces pourcentages, nous avons éliminé les cailloux retenus par des mailles de 40×40 mm, trop peu nombreux pour être soumis à une statistique.)

Si l'abondance des limons dans la partie basse peut en partie être antérieure au laminage du glacier, l'usure des débris par ce laminage est incontestable.

Remarques sur la Note de M. Lliboutry,
par M. Léon Moret.

L'observation nouvelle de M. Lliboutry, faite dans les Andes de Santiago, d'un glacier d'éboulis (glacier noir) laminé par la branche d'un glacier normal superposé (glacier blanc), avec formation de plis-couchés et de plis-failles, est des plus intéressantes car elle vient étayer les idées modernes sur la genèse des chaînes de montagnes.

En effet, depuis que les géologues alpins français ont repris et renouvelé la théorie de l'écoulement des masses superficielles par gravité pour expliquer la naissance des chaînes plissées (chaînes subalpines et nappes de charriage de l'Embrunais-Ubaye), la comparaison du phénomène avec le mode de progression d'un glacier était devenue classique.

L'exemple rapporté par M. Lliboutry vient éclairer cette fois les phénomènes plus complexes d'empilements de nappes de charriage tels qu'ils se présentent notamment en Savoie, dans le Chablais, et jusque dans les Alpes suisses. La couverture sédimentaire des massifs cristallins, décollée à sa base et ployée en nappes à long cheminement (nappes helvétiques) devient comparable au

(²) A. McGregor, *J. of Glaciology*, 1, 1951, p. 564.

glacier inférieur laminé, tandis que la masse des nappes préalpines superposées, d'origine plus lointaine (subbriançonnaise et briançonnaise) peut être assimilée au glacier écraseur (glacier blanc) car c'est elle qui, pendant l'écoulement, a déclenché et entraîné les nappes helvétiques vers l'extérieur de la chaîne, confirmant ainsi la théorie récemment admise sur l'origine de cette région exotique expliquée naguère par d'hypothétiques poussées tangentielles.

GÉOPHYSIQUE. — *Prospection géophysique à l'aide d'émetteurs alternatifs et champs au sol pour différents types de ces émetteurs.* Note (*) de M. **Arnoldo Belluigi**, présentée par M. Camille Gutton.

Prolongeant ses publications antérieures (1), l'auteur indique : 1° quelques propriétés caractéristiques des champs géo-électromagnétiques de différents émetteurs, et 2° une solution pour le problème de l'émetteur à une électrode.

1. Considérons à la surface d'un sol homogène un émetteur $I = R(i_0 e^{i\omega t})$ très étendu horizontalement ou verticalement; ce dernier cas de préférence à cause de l'atténuation des effets inductifs parasites. Considérons le champ électrique alternatif ($\omega = 2\pi f$) engendré par cet émetteur. Supposons enfin qu'on mesure ce champ de manière à ne pas provoquer des courants de déplacement. Déterminons en un point P de l'espace les vecteurs $\vec{E}$, $\vec{H}$, complexes, coefficients de $e^{i\omega t}$; l'axe vertical z orienté vers le bas. Le champ électromagnétique H est tangent en $P(\rho, z)$ au cercle C, décrit par P autour de l'axe des z. Lorsque P est dans l'air on a, comme on sait : $2\pi\rho\vec{H} = 4\pi I$. Mais, dans le sol homogène de conductivité σ, $\vec{H}$, intégrale de l'équation

$$\frac{\partial^2 H}{\partial\rho^2} + \rho^{-1}\frac{\partial H}{\partial\rho} + (\rho^{-2} - k^2)H + \frac{\partial^2 H}{\partial z^2} = 0,$$

($k^2 = 4\pi\sigma\omega i$) satisfaisant à la condition de s'annuler pour $z \to \infty$, est donné par : $H = \int_0^\infty \alpha(\lambda)\mathcal{J}_1(\lambda\rho)e^{-Rz}\,d\lambda$, ($R^2 = \lambda^2 - k^2$), où $\mathcal{J}_1$ est une fonction de Bessel d'ordre 1, $\alpha(\lambda)$ est une fonction arbitraire de paramètre auxiliaire λ.

2. Le fait que les champs électromagnétiques H dans le sol et dans l'air doivent se raccorder à la surface du sol, impose que

$$(1) \qquad \int_0^\infty \alpha(\lambda)\mathcal{J}_1(\lambda\rho)\,d\lambda = \rho^{-1}\int_0^\infty \alpha\left(\frac{\tau}{\rho}\right)\mathcal{J}_1(\tau)\,d\tau = \frac{2I}{\rho}.$$

(*) Séance du 13 avril 1955.

(1) Sken Effect e correnti vorticose nei snoli omogenei interressati da c. a. (*Rend. Facultà di Science Cagliari*, 1946, etc.).

On satisfait à (1) si l'on pose $\alpha = \alpha(\tau/\rho) = \text{const.}$, c'est pourquoi son premier membre est

$$\alpha\rho^{-1}\int_0^\infty \mathcal{J}_1(\tau)\,d\tau = -\alpha\rho^{-1}\int_0^\infty \frac{d\tau\, d\mathcal{J}_0(\tau)}{d\tau} = -\alpha\rho^{-1},$$

où $\mathcal{J}_0$ est une fonction de Bessel d'ordre zéro, donc

$$\alpha = 2\mathrm{I},\ \mathrm{H} = 2\mathrm{I}\int_0^\infty \mathcal{J}_1(\lambda\rho)\,e^{-kz}\,d\lambda.$$

De l'idendité de Weber :

$$z\tau^{-1}\,e^{ikz} = \int_0^\infty \frac{\partial}{\partial\lambda}(e^{-kz})\,\mathcal{J}_0(\lambda\rho)\,d\lambda = [\mathcal{J}_0(\lambda\rho)\,e^{-kz}]_{\lambda=0}^{\lambda=\infty} + \rho\int_0^\infty \mathcal{J}_1(\lambda\rho)\,e^{-kz}\,d\lambda$$

il résulte : $\mathrm{H} = 2\mathrm{I}\rho^{-1}(e^{-ikz} - z\tau^{-1}\,e^{ikz})$. A l'aide de la première équation de Maxwell, on calcule $\vec{\mathrm{E}}$, vecteur dont les composantes en P coïncident avec le plan (P, z). Aussi, pour le caractériser à la surface, est-il suffisant de considérer sa composante radiale

$$(2)\qquad (\mathrm{E}_\rho)_{z=0} = \mathrm{I}(4\pi\sigma\rho)^{-1}(e^{ik} - ik).$$

La différence de potentiel entre deux points (1, 2) qui en résulte est

$$\frac{4\pi\sigma}{\mathrm{I}}(\Delta\mathrm{V})_{1,2} = \mathrm{K}\left(\frac{1}{\sqrt{2}}|\mathrm{K}|\right) + i\mathrm{I}\left(\frac{1}{\sqrt{2}}|\mathrm{K}|\right);\qquad \frac{1}{\sqrt{2}}|\mathrm{K}| = \alpha,$$

où

$$k(\alpha) = \alpha\log\frac{\rho_2}{\rho_1} + \int_{\rho_1}^{\rho_2}\rho^{-1}\,e^{-\alpha\rho}\cos\alpha\rho\,d\rho;\qquad k(0) = \log\frac{\rho_2}{\rho_1};\qquad k(\infty) = \mathrm{I}(\infty) = \infty;$$

$$\mathrm{I}(0) = 0;\qquad \mathrm{I}(\alpha) = \log\frac{\rho_2}{\rho_1} - \int_{\rho_1}^{\rho_2}\rho^{-1}\,e^{-\alpha\rho}\sin\alpha\rho\,d\rho;$$

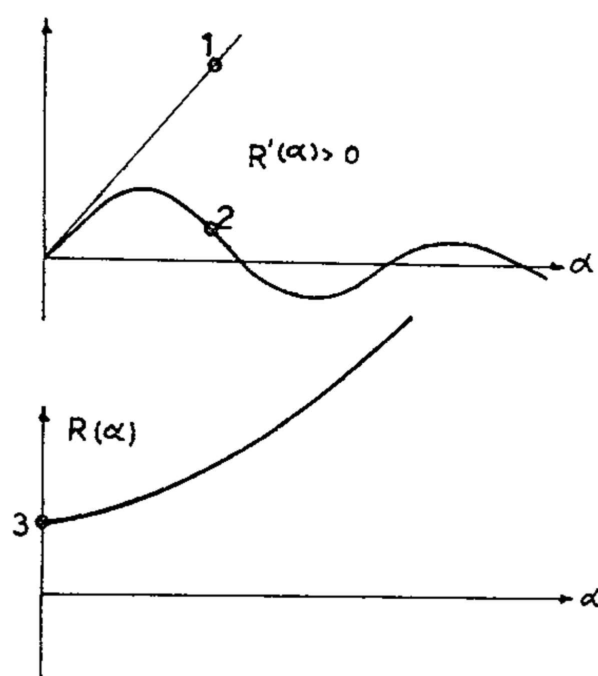
$$(3)\qquad \begin{cases} k'(\alpha) = \log\frac{\rho_2}{\rho_1} + \alpha^{-1}(e^{-\alpha\rho_2}\cos\alpha\rho_2 - e^{-\alpha\rho_1}\cos\alpha\rho_1); \\ \mathrm{I}'(\alpha) = \log\frac{\rho_2}{\rho_1} + \alpha^{-1}(e^{-\alpha\rho_1}\sin\alpha\rho_1 - e^{-\alpha\rho_2}\cos\alpha\rho_2). \end{cases}$$

3. Ces dérivées (3) sont égales à zéro pour les valeurs de α, abscisses des points d'intersection des courbes des deux fonctions, l'une logarithmique et l'autre exponentielle, que l'on voit dans (3). Suivant les valeurs de ρ_1, ρ_2 la courbe représentant $\alpha\log\rho_2/\rho_1$ coupe celle représentant $f(\tau) = e^{-\tau}\cos\tau$ ou $f(\tau) = e^{-\tau}\sin\tau$ en un ou plusieurs points, auxquels correspondront des maxima et minima relatif pour $\mathrm{R}(\alpha)$. En observant que

$$\lim\left[\alpha\log\frac{\rho_2}{\rho_1}\right]_{\alpha>\infty} \to \infty,\qquad \lim\Sigma f(\tau)_{\alpha>\infty} \to 0,$$

à partir d'une certaine valeur de α on aura $\alpha\log\rho_2/\rho_1 > e^{-\alpha\rho_1}\cos\alpha\rho_1 - e^{-\alpha\rho_2}\cos\alpha\rho_2$ et, par conséquent, $\mathrm{R}'(\alpha) > 0$ et $\mathrm{R}(\alpha)$ croissants. Des raisonnements analogues

sont valables pour $I(\alpha)$. Pour les deux fonctions R et I, différents cas sont possibles; bornons-nous à celui représenté par la figure suivante.



4. En définitive, il résulte que le champ électrique horizontal n'est pas stationnaire, quel que soit l'azimut. Ce sont les procédés appliqués : dispositions d'un ou plusieurs pôles, inducteur ouvert ou fermé, etc., qui déterminent les symétries axiales caractéristiques des fonctions $\vec{E}$ et $\vec{H}$. Dans le cas classique d'un oscillateur horizontal, à basse fréquence, sur la surface d'un sol homogène (ou stratifié horizontalement), deux composantee A_x, A_z présentent une symétrie autour de l'axe des z, tandis que $A_y = 0$. Ceci est une conséquence des conditions sur le plan de séparation air-sol. Le procédé monopolaire implique au contraire des conditions de limites, telles que, pour (2), on trouve $E_x = E_x(\omega)$ et $E_y = E_y(\omega)$. En effet, W. B. Lewis ([2]) a montré que E_y est une fonction de ω : $E_y = E_y^{\star}(\omega)$ quoique sa forme diffère de $E_y(\omega)$ théorique. Cela indique que les approximations ultérieures des valeurs $E_y(\omega)$, faites sans négliger la constante diélectrique et d'autres paramètres, peuvent donner des résultats encore plus proches de l'expérience. Mais chercher à résoudre ce dernier problème équivaudrait à trouver la solution de l'équation complète des ondes, à ce jour non encore résolue.

PALÉONTOLOGIE. — *Découverte du genre* Amphigenia *dans le Synclinal de Tindouf* (*Sahara occidental*). Note de M[lle] **Dorothée Le Maitre**, transmise par M. Gaston Delépine.

Dans un ensemble de fossiles d'Afrique du Nord qui me furent confiés pour étude, j'ai reconnu un Brachiopode appartenant au genre *Amphigenia Hall*. Ce spécimen a la partie frontale brisée, mais la région umbonale bien conservée

---

([2]) *Field of an oscillating Dipole. Geoph.*. 1946, 11, n° 3.

ne laisse pas de doute sur l'attribution générique. Il a été trouvé au flanc sud du Synclinal de Tindouf par les Géologues Borocco et Lefèvre, dans les 20 premiers mètres d'une série marneuse eifélienne de 50 mètres dépaisseur totale.

Cette découverte est d'importance, car c'est la première fois qu'une *Amphigenia* est trouvée en Afrique du Nord. Le genre n'était d'ailleurs connu jusqu'à présent qu'en de rares points du globe éloignés les uns des autres.

Il fut d'abord trouvé et décrit en Amérique du Nord dans l'Illinois et l'État de New-York. Il y est représenté par deux espèces principales : *Amphigenia elongata* et *A. parva* du Schoharie Grit à *Spirifer* du type *paradoxus* et du Calcaire d'Onondaga (Corniferous limestone) à *Sp. acuminatus* = *Sp. cultrijugatus* c'est-à-dire du Coblencien supérieur et de l'Eifélien inférieur.

En Amérique du Sud, Frech a signalé la présence d'*Amphigenia elongata* dans les grès du Dévonien inférieur de l'État de Para (Brésil) ([1]).

En Europe il est connu :

1° En France, dans le sud du Massif armoricain, dans les calcaires de Chalonnes et de Chaudefonds (Bassin d'Ancenis) d'âge Emsien supérieur et Eifélien inférieur. Il y a été trouvé d'abord par Oehlert dans le calcaire de Chalonnes et décrit par lui sous le nom d'*Amphigenia bureaui* ([2]). En 1932 j'en ai recueilli de nombreux exemplaires complets et des valves isolées dans le calcaire de Chaudefonds ([3]). Sans nous arrêter aux caractères internes qui accusent des affinités avec les Pentamères et peuvent de ce fait prêter à discussion, *Amphigenia bureaui*, espèce européenne, semble n'être qu'une variété d'*A. elongata* autant qu'on en puisse juger par la figuration de celle-ci donnée par les auteurs américains.

2° En Autriche, la présence de *A. bureaui* a été signalée par Heritsch qui l'a trouvée en Styrie (région de Graz), gisement de Fiefenmuhle) et dans les Alpes Carniques (gisement du Koller Kogl dans des calcaires construits à Polypiers et Brachiopodes. D'après cet auteur, ces calcaires ont une faune identique à celle des calcaires d'Ancenis et se trouvent aussi au même niveau stratigraphique ([4]). En Allemagne une *Amphigenia eifeliensis* est mentionnée par Döring.

La découverte au Sahara occidental du genre *Amphigenia* déjà connu dans les Alpes orientales élargit l'aire d'extension de ce genre dans le domaine de la

---

(1) FRECH, *Lethæa geognostica* (Palæozoica), 1897, p. 220.

(2) OEHLERT, *Ann. Soc. Sc. géol.*, 12, 1881, p. 8, pl. II, fig. 7-9.

(3) LE MAÎTRE, *Ann. Soc. Géol. N.*, 57, 1932, p. 265; *Mém. Soc. Géol. N.*, 12, 1934, p. 216, pl. II, fig. 3 à 8.

(4) HERITSCH, *Oberstes Unterdevon und unteres Mitteldevon bei Graz. S. Ak. Wissen. Wien* I, Bd 144, 1935, p. 187-197.

Mésogée. En ce qui concerne l'Ouest de l'Europe, ce fait, s'ajoutant à d'autres déjà signalés ([5]) met davantage en évidence les affinités mésogéennes des faunes du Bassin d'Ancenis au Dévonien.

PALÉONTOLOGIE HUMAINE. — *Découverte de vestiges humains acheuléens dans la carrière de Sidi Abd-er-rahmann, près Casablanca.* Note de MM. **Camille Arambourg** et **Pierre Biberson**, présentée par M. Pierre Pruvost.

En 1953, l'un de nous (P. B.) avait rendu compte de la présence, dans des grottes mises au jour par l'exploitation de la carrière de Sidi Abd-er-rahmann près de Casablanca, d'une importante industrie préhistorique de type Acheuléen moyen encore archaïque ([1]).

L'avancement des travaux, tout en donnant lieu à de nouvelles récoltes archéologiques, associées à une faune abondante de Mammifères, vient d'amener la découverte de quelques restes humains fossiles.

Ces vestiges gisaient au fond d'un cul-de-sac d'une grotte très semblable à celle décrite par l'auteur précité sous le nom de « grotte des Ours » et dont le plancher correspond à l'altitude absolue de 25 m. Cette grotte est, comme la précédente, creusée dans la dune consolidée qui correspond au niveau H de la coupe classique de Neuville et Ruhlmann. Son remplissage comprend :

1° à la base, une lumachelle marine de 0,60 m d'épaisseur, riche en *Littorina littorea*;

2° au-dessus, une couche sableuse continentale brun jaunâtre de 0,40 m d'épaisseur à Mollusques continentaux et débris de Mammifères; c'est ce niveau qui contenait, vers sa partie médiane, les restes humains objets de cette Note.

Vers l'entrée, aujourd'hui détruite, de la grotte, ce niveau avait livré une importante industrie de bifaces d'un Acheuléen moyen classique. En ce point, le niveau sableux était recouvert par une douzaine de mètres d'atterrissements bréchoïdes roses (niveau D de N. et R.) déposés au cours de l'avant-dernière régression marine quaternaire. Ces dépôts correspondent au IIIe pluvial africain, lequel équivaut à la glaciation européenne de Riss.

Les restes humains sont donc rigoureusement datés stratigraphiquement et archéologiquement; leur situation dans les sables sous-jacents aux atterrissements du IIIe pluvial les situe tout au début de cette période.

Ces restes humains comprennent un fragment de branche mandibulaire droite avec la série des trois arrière-molaires, ainsi que le demi-alvéole de P_4 et

([5]) Le Maître, *op. cit.*, 1934, p. 241.

([1]) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1742.

un fragment post-symphysaire gauche avec la première prémolaire et les alvéoles de la canine et de la 2e incisive.

La branche mandibulaire se distingue immédiatement par sa hauteur et sa robustesse; elle correspond par ses dimensions absolues et relatives à la portion homologue de la mandibule de l'*Atlanthropus* II, du Sinanthrope G 1, ou de la mandibule de Mauer. Comme chez ces derniers, le torus *marginalis* est épais; mais il n'existe sur la face linguale aucune trace de torus alvéolaire et la fossette sous-maxillaire ainsi que la ligne mylo-hyoïdienne sont effacées. De même sur la face vestibulaire la ligne oblique externe est peu marquée. La région symphysaire n'est pas conservée, mais l'obliquité de la face externe de l'os mandibulaire au niveau de I_2 indique nettement que la symphyse était fuyante comme chez *Atlanthropus*.

Les dents sont brachyodontes et macrodontes, quoique un peu moins volumineuses que celles des Pithécanthropiens dont elles diffèrent surtout par leurs proportions transversales plus faibles. La 1re prémolaire est relativement plus forte que celle de l'*Homo sapiens* ou des Néanderthaliens; elle est asymétrique comme celle d'*Atlanthropus*, avec une fovea antérieure bien développée; une trace de plis cingulaires apparaît sur sa face vestibulaire, aux bords mésial et distal; sa racine est simple. Des trois arrière-molaires, la seconde est la plus longue et la 3e la plus courte. Une trace de cingulum subsiste sur leurs faces vestibulaires. Les faces occlusales des deux premières sont très usées et ne laissent point discerner le détail de leur structure; toutefois, la présence de cinq cuspides y est certaine et l'existence d'une 6e s'y laisse deviner. La dernière molaire présente six cuspides; l'émail de sa surface est orné de ridules secondaires. L'alvéole de la canine est plus réduit que celui de l'*Atlanthropus* et correspond sensiblement à celui de l'Homme de Rabat.

Mensurations comparées (en millimètres).

	Fossile.	H. de Rabat.	*Atlanthropus.*	Néanderthal (La Quina).
Hauteur du corps après M_1.	35	27,3	34	34
Épaisseur » » .	17,3	16	16	16,5
C (alv.)	7 × 9	7 × 8,5	7 × 10	–
P_3	9 × 9,6	9 × 10	9 × 11,2	6 × 9
M_1	13 × 11,6	13 × 11	14 × 13	9,5 × 10,5
M_2	14 × 11,2	12,5 × 11,3 (?)	14,2 × 13,7	10 × 10,5
M_3	12,2 × 11,3	12 × 10,6	13,2 × 12,5	9 × 11

Il s'agit donc de restes ayant appartenu à un Hominien plus primitif que les Néanderthaliens et qui ne paraît guère éloigné de l'*Atlanthropus* de Ternifine. L'Homme de Rabat, bien que paraissant à certains égards un peu plus évolué, présente aussi avec lui des rapports évidents.

A certains égards, cette découverte complète celle de Ternifine et son intérêt se trouve accru du fait de sa localisation stratigraphique rigoureuse, ainsi que de son accompagnement archéologique parfaitement défini.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur les propriétés décarboxylantes des organes en croissance. Racines.* Note (*) de M[lle] **Marie Goas**, présentée par M. Raoul Combes.

La détermination de la valeur mésoxalique permet de montrer que l'activité décarboxylante, due aux composés thiols, est maximum dans la région méristématique et importante dans la zone d'élongation cellulaire.

Nous avons montré antérieurement (1) que la zone périphérique du plateau du bulbe des Liliacées, où sont localisés les points végétatifs des racines, présentait une valeur mésoxalique toujours plus élevée que celle de la région centrale. Comme la valeur mésoxalique est le reflet des propriétés décarboxylantes attribuables aux thiols solubles et aux thiols-protéines, nous nous sommes proposée, par sa mesure, de localiser les composés sulfhydrylés dans les racines en voie de développement.

Avant d'exposer les résultats obtenus, il faut rappeler qu'en 1938, F. S. Hammett et S. S. Chapman (2), utilisant la méthode au nitroprussiate, avaient montré que la pointe de la racine de *Phaseolus vulgaris* était la partie la plus riche en composés thiols et la zone d'élongation la plus pauvre.

Pour cette étude, nous avons retenu *Vicia Faba* L. dont les germinations constituent un matériel favorable et classique. Dans la graine sèche, avant la mise en germination, la valeur mésoxalique de la radicule (12,7) est sensiblement égale à celle de la gemmule (14,3); celle des cotylédons est nettement inférieure (5,7). Une imbibition de 24 h n'apporte que peu de changement à ces valeurs (15,6, 15,9, 4,7). L'étude détaillée, par segments, de la racine principale durant les sept premiers jours de la germination conduit aux résultats consignés dans le tableau ci-après.

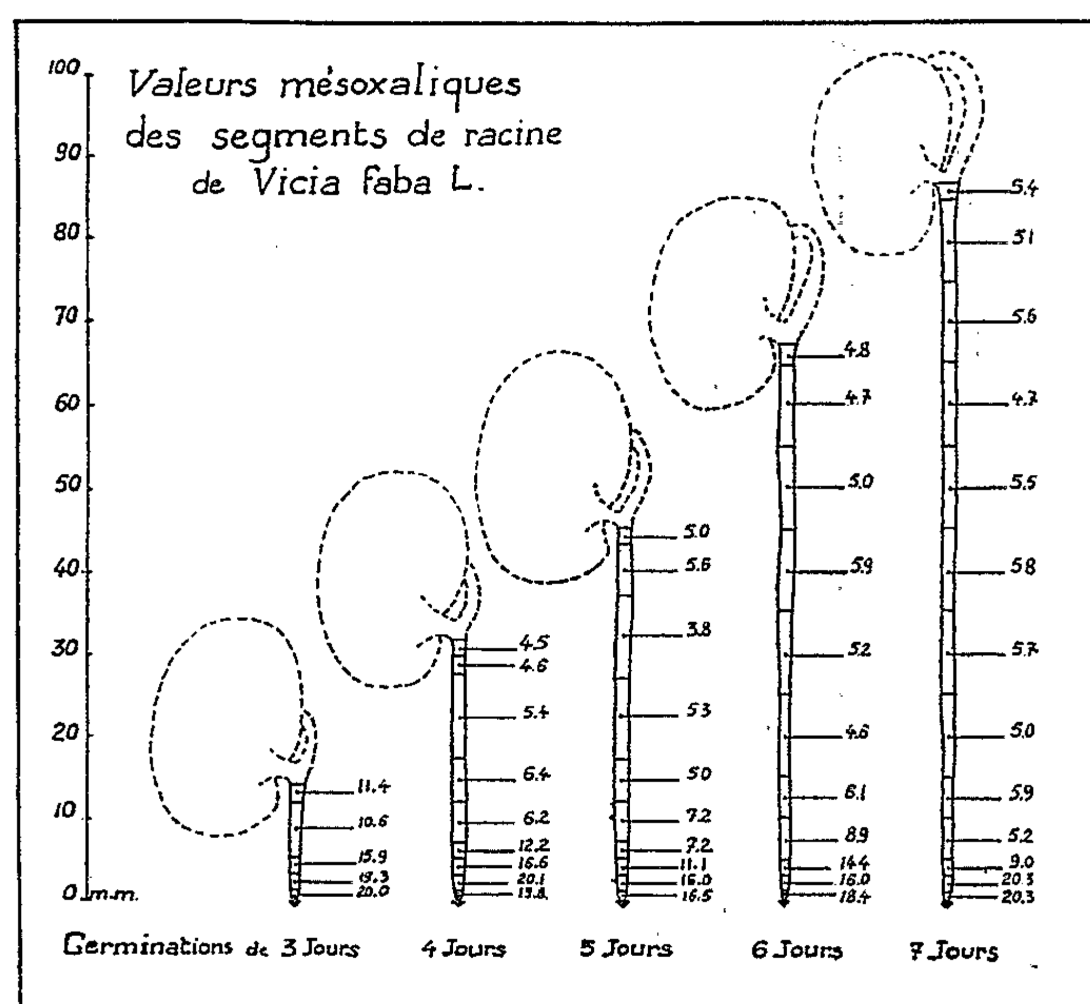
La valeur mésoxalique atteint son maximum pour les deux premiers segments apicaux, elle diminue pour le troisième et décroît ensuite brusquement pour présenter un minimum dans la région où les cellules n'augmentent plus, ni en taille, ni en nombre. Le segment terminal, de 1 mm de long (la coiffe a été éliminée), représente le méristème apical proprement dit, le suivant de 2 mm possède encore, à côté de cellules déjà en voie

(*) Séance du 13 avril 1955.

(1) *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 989.

(2) *Growth*, **11**, 1938, p. 38-76.

d'élongation, de nombreuses cellules en mitose. Le troisième, où l'on ne note que quelques rares mitoses, mais qui est, d'après Sachs, la région de plus grand allongement, reste très actif; sa valeur mésoxalique est égale à 75 % de celle des tissus en voie de division. Par contre, pour les zones où les cellules ont atteint leur taille définitive, la valeur mésoxalique est réduite à 25 % de celle du méristème. Il faut noter, cependant, pour les germinations de trois jours, que la chute de la valeur mésoxalique de l'apex au point d'insertion des cotylédons est beaucoup moins sensible. Ne peut-on l'attribuer au fait qu'à ce stade peu ou pas de cellules ont atteint leur taille définitive ?



Pour les racines secondaires de 2 cm, on constate la même gradation que pour la racine principale. Dès leur formation, d'ailleurs, alors qu'elles ne sont que de petits pointements inclus dans l'écorce de la racine primaire, elles accusent une valeur mésoxalique égale à celle du méristème.

Notre étude, étendue aux racines de *Pisum sativum* L., *Phœnix dactylifera* L., *Pinus Pinea* L. et de la Jacinthe de Hollande l'Innocence (racines adventives) ont conduit aux résultats suivants :

	Longueur des racines (cm).	Valeurs mésoxaliques du méristème.	Valeurs mésoxaliques de la région sans mitose, ni allongement.
Pisum sativum L.	3 à 4	29,5	6,8
Phœnix dactylifera L.	4 à 7	7,0	0
Pinus Pinea L.	4 à 5	16,5	2,3
Jacinthe de Hollande	4 à 5	23,0	1,9

En résumé, dans les racines, les régions d'activité physiologique différente se distinguent par leur comportement vis-à-vis de l'acide mésoxalique : la région méristématique présente la valeur mésoxalique la plus élevée, celle sans mitoses ni allongement la valeur la plus faible. L'activité notable de la région d'allongement laisse entrevoir une participation des groupes thiols aux phénomènes d'élongation cellulaire. Sur ce point, nos résultats diffèrent de ceux de Hammett et Chapman et sont plus en accord avec les observations de K. V. Thimann (3) qui, en 1951, a signalé que l'acide iodoacétique se révèle un inhibiteur définitif de l'action des hormones d'élongation cellulaire; inhibiteur dont l'intervention consisterait en un blocage des groupes SH des thiols-enzymes du cycle des acides tricarboxyliques.

PHYSIOLOGIE. — *Glutathion sanguin et intoxication cyanhydrique aiguë.* Note (*) de M. **Georges Paulet**, présentée par M. Léon Binet.

Il y a très longtemps que le glutathion a retenu l'attention des auteurs qui se sont intéressés à l'intoxication cyanhydrique. Dès 1925, Vœglin, Dyes et Léonard (1) signalaient son action favorable dans le traitement de cette intoxication. En 1934, M. T. Régnier (2) confirme dans sa thèse la valeur antidote de cette substance dans des circonstances analogues. Plus récemment, L. Binet, G. Wellers et J. Dubrisay (3) ont montré que l'action antidote du tétrathionate de sodium dans l'intoxication cyanhydrique était essentiellement liée à son pouvoir d'oxyder le glutathion.

En 1937, N. Renescu et I. Potop (4) mettaient en évidence un abaissement de toutes les valeurs du glutathion (surtout du GS-SG) au cours de l'intoxication chronique par KCN chez le Chien.

Nous n'avons cependant jamais eu connaissance de travaux relatant une évolution du taux du glutathion sanguin au cours de l'intoxication cyanhydrique aiguë et cela fera l'objet de cette étude.

Technique. — Nous avons opéré sur le Chien à jeun depuis 24 heures et chloralosé à minima. L'animal était intoxiqué par perfusion veineuse de NaCN

(3) *Growth* (Symposium Suppl.), 15, 1951, p. 5.

(*) Séance du 13 avril 1955.

(1) *J. of Pharmacol*, 14, 1925, p. 297.

(2) *Thèse Pharmacie*, Paris, 1934.

(3) *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 1941 et 228, 1949, p. 1781.

(4) *C. R. Soc. Biol.*, 125, 1937, p. 201-204.

de 0,1 mg de CN/kg/mn. Les dosages de glutathion ont été effectués dans le sang artériel et dans le sang veineux mêlé (prélevé dans l'oreillette droite) selon la technique de L. Binet et G. Wellers (6), (7).

Résultats. — Du point de vue physiopathologique, nous retrouvons les quatre phases classiques de l'intoxication, déjà décrites en particulier par Camus, Bénard et Merklen (8) :

a. Phase d'hyperventilation (d'origine réflexe) : durée moyenne 7 mn 57 s; *b.* Phase d'apnée primaire : 2 mn 37 s; *c.* Phase de reprise respiratoire avec hyperventilation : 4 mn 30 s; *d.* Phase d'apnée secondaire définitive.

S'il est donné de l'oxygène pur à respirer à l'animal à la reprise respiratoire après apnée primaire, il est sauvé (5).

Nous avons déterminé, au cours des différentes phases de l'intoxication et dans nos deux conditions expérimentales (reprise respiratoire à l'air ou sous oxygène), les évolutions du glutathion total sanguin (GT) et du taux du glutathion oxydé.

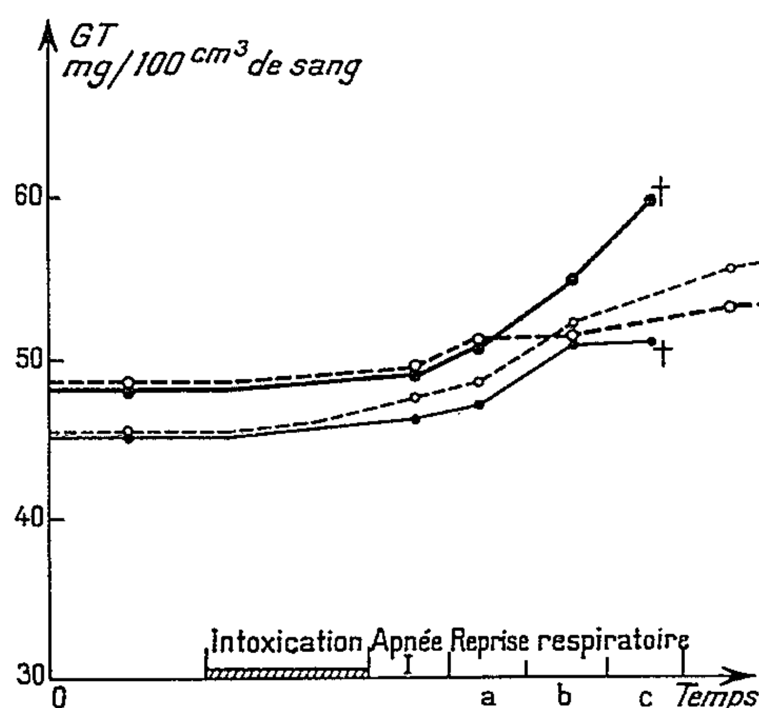


Fig. 1.

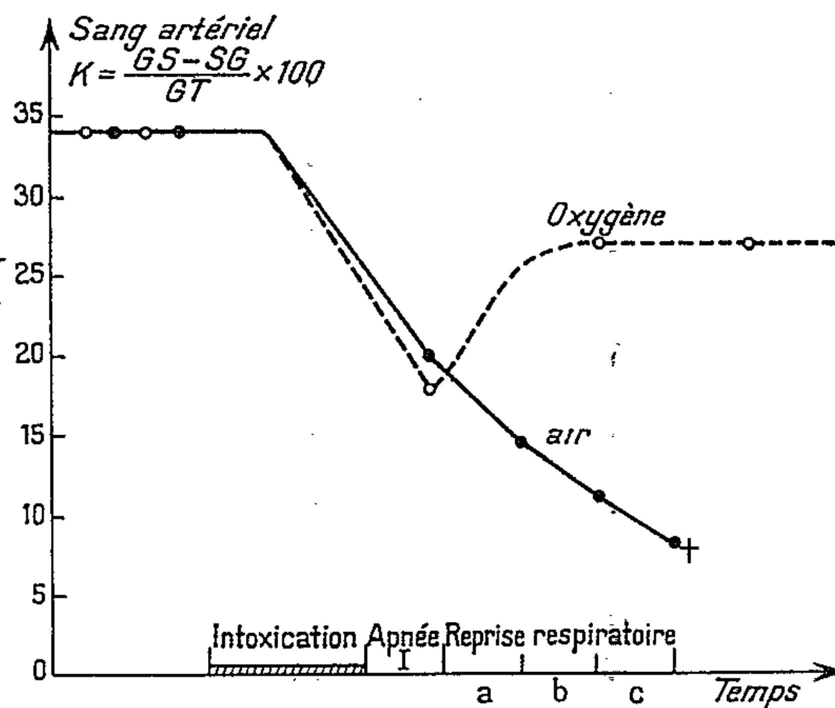


Fig. 2.

Fig 1. — Évolution du glutathion total au cours de l'intoxication cyanhydrique.

———	sang veineux mêlé	intoxication normale
———	sang artériel	intoxication normale
- - - - -	sang veineux mêlé	intoxication traitée par O_2
- - - - -	sang artériel	intoxication traitée par O_2
a, *b*, *c*,	subdivisions arbitraires de la 3ᵉ phase de l'intoxication normale.	

Fig 2. — Évolution de K dans l'intoxication cyanhydrique.

——— intoxication normale

- - - - - intoxication traitée par oxygène

(5) G. Paulet, *Arch. Intern. de Physiologie* (sous presse).

(6) *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 16, 1934, p. 1284, et *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 870.

(7) Mme Ménoret a effectué les dosages de glutathion.

(8) *Problèmes actuels de Biologie générale*, Masson, 1939.

1° *Évolution du glutathion total* (GT) (*fig.* 1). — *a*. Dans l'intoxication normale, le GT artériel et veineux augmente progressivement jusqu'à la phase préterminale. Ensuite et jusqu'à la mort de l'animal, le GT artériel varie peu alors que le GT veineux continue à s'élever, l'augmentation finale est de 25 % par rapport à la valeur initiale.

b. Dans l'intoxication traitée par l'inhalation d'oxygène, le GT artériel et veineux augmente rapidement pendant l'apnée primaire et pendant les une ou deux minutes qui suivent la reprise respiratoire tout comme dans l'intoxication normale.

Cet accroissement se poursuit ensuite plus lentement.

2° *Évolution du taux du glutathion oxydé*$=[(GS-SG)/GT]\times 100=K$ (*fig.* 2). — L'évolution dans les deux sangs artériel et veineux mêlé est parallèle.

a. Dans l'intoxication normale avec mort de l'animal, K baisse progressivement jusqu'à l'exitus, instant où il est devenu égal au 1/4 de la normale.

b. Dans l'intoxication traitée par l'inhalation d'oxygène, au contraire K remonte brusquement dès que ce gaz est parvenu dans les poumons, pour se stabiliser à une valeur légèrement inférieure au niveau initial.

Conclusions. — 1° Le GT augmente progressivement au cours de l'évolution de l'intoxication cyanhydrique. Ce phénomène peut être dû à l'augmentation du nombre des globules rouges circulants, ou à la mobilisation des réserves de glutathion dont on connaît l'importance, en particulier dans le foie. Les deux mécanismes jouent certainement car l'augmentation de l'hématocrite (15 %) ne suffit pas pour expliquer une augmentation de GT de 25 %. La prédominance de cette augmentation dans le sang veineux est également en faveur d'une décharge hépatique de glutathion.

Ces résultats expliquent les succès des injections de glutathion dans l'intoxication cyanhydrique ([9]), ([10]).

2° L'évolution du glutathion oxydé est aussi très significative et met bien en évidence le rôle de cette substance dans la respiration cellulaire (extra cytochrome-oxydase), ainsi que l'action réductrice de l'ion CN ([9]). Elle permet également d'expliquer en partie l'action favorable de l'oxygénothérapie dans l'intoxication cyanhydrique.

([9]) L. Binet et G. Wellers, *J. de Physiol.*, 41, 1949, p. 130 A.

([10]) L. Binet et G. Wellers, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 18, 1936, p. 358.

ENTOMOLOGIE. — *Sur la morphologie de* Prosopistoma foliaceum *Fourc.* Note (*) de M. **Charles Degrange**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Dans une publication toute récente, J. Fontaine (1) a décrit les subimago et imago mâles, encore inconnus, de *Prosopistoma foliaceum* Fourc. et complété la description de la subimago femelle déjà donnée par Vayssière.

J'ai moi-même obtenu en élevage, les 11 et 21 juillet 1954, deux subimagos mâle et femelle de cet éphémère. L'étude de ces spécimens me permet d'ajouter à la description de J. Fontaine des précisions complémentaires en particulier sur la nervation et sur les pseudopteralia.

A l'intérieur des fourreaux alaires, les ailes présentent un mode de plicature spécial. Alors que chez les représentants des huit familles que j'ai pu étudier l'aile est pliée en accordéon dans la ptérothèque, chez *Prosopistoma foliaceum* Fourc. la nervure costale simplement arquée ne présente qu'un seul repli concave.

Il m'a été possible de dépouiller la pellicule subimaginale alaire — fine membrane couverte de poils courts — et de dégager l'aile de l'imago, très légèrement opaque et bordée à la marge postérieure d'une frange de poils.

La région axillaire (*fig.* 2) présente une structure voisine de celle signalée par M. Grandi (2) chez les genres *Oligoneuriella* et *Cænis*, structure essentiellement caractérisée par l'absence d'inflexion axillaire et la présence d'un pseudopteralia supplémentaire.

L'aile antérieure (*fig.* 1), dépourvue de nervures transversales, présente une nervation longitudinale complète constituée par 14 nervures principales bien individualisées, hautes et basses, et non 13 comme l'indique J. Fontaine. Ces nervures sont accompagnées par d'autres plus fines que je crois pouvoir interpréter comme des nervures marginales très développées, destinées à suppléer les nervures transversales absentes et à renforcer la membrane alaire. Ces nervures accessoires ne sont pas l'apanage du seul mâle, elles existent chez la subimago femelle mais, étant moins développées, elles sont surtout visibles sur des préparations colorées.

Les gonostyles comptent trois articles dont le médian renflé à l'extrémité en massue porte un article terminal court et incomplètement individualisé. Les styligères ne paraissent pas fusionnés en une plaque unique

---

(*) Séance du 4 avril 1955.

(1) *Bull. Soc. Linn. Lyon*, 24e année, n° 3, 1955, p. 60-65.

(2) *Boll. Ist. Ent. Univ. Bologna*, 16, 1947, p. 85-114.

et les deux pénis pointus sont séparés distalement par une échancrure triangulaire.

Prosopistoma foliaceum Fourc.

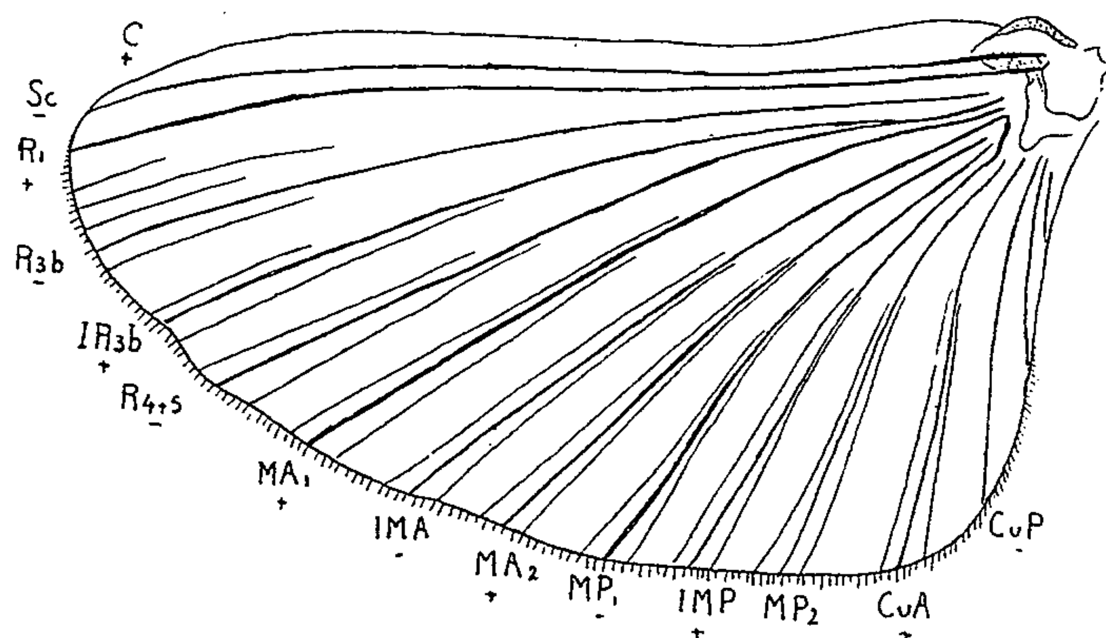


Fig. 1.

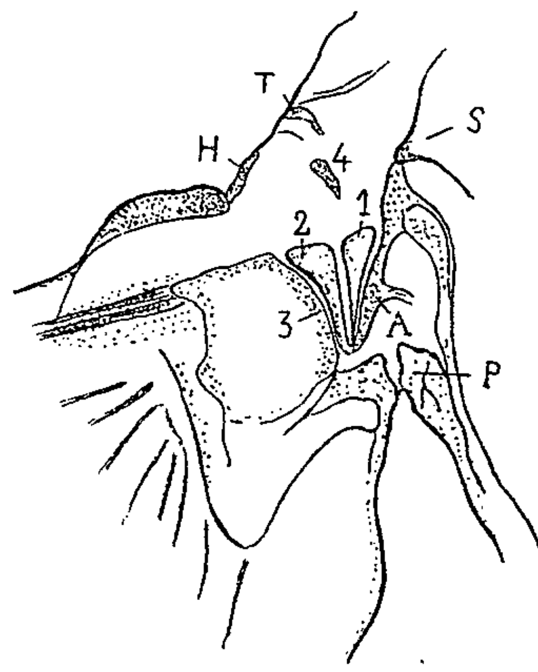


Fig. 2.

Fig. 1. — Nervation de l'aile antérieure de l'imago mâle.

Fig. 2. — Région axillaire de l'aile antérieure : A, processus notal antérieur; H, plaque humérale; P, processus notal postérieur; S, scutum; T, tegula; 1, 2, 3, pseudopteralia; 4, pseudopteralia supplémentaire.

L'adulte de *Prosopistoma foliaceum* Fourc. rappelle, par l'aspect général de la tête et par sa première paire d'ailes opalescentes et ciliées à la marge postérieure, les Éphémères du genre *Cænis*. Mais il en diffère notamment par la présence d'une deuxième paire d'ailes, la forme des genitalia et la nervation alaire.

Par ailleurs, *Prosopistoma* présente des caractères considérés jusqu'ici comme étant propres à *Oligoneuriella*, ce sont : la brièveté des pattes antérieures de l'imago mâle, les pattes déformées de l'imago femelle, ainsi que le prolongement de la partie postérieure proximale de l'aile antérieure sous forme d'une bande étroite en arrière du mésothorax. Rappelons également que les *Oligoneuriidæ* possèdent des ailes opaques à l'état d'imago et une nervation complète comme l'a montré récemment G. Demoulin ([3]).

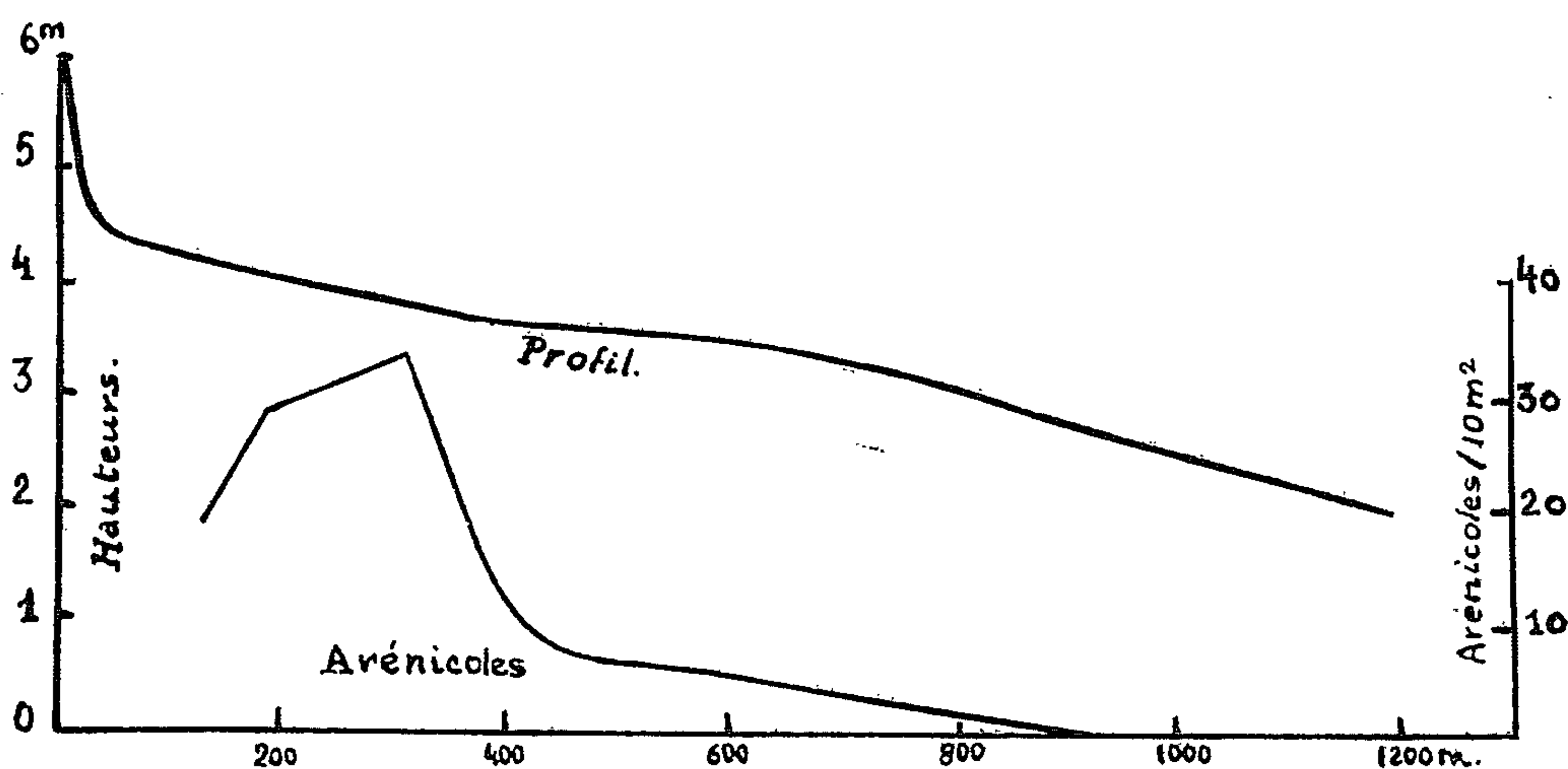
Grandi (*loc. cit.*) a émis l'hypothèse d'un rapprochement systématique possible entre les genres *Oligoneuriella* et *Cænis* en considérant la similitude de constitution des pseudopteralia de la région axillaire. Si l'on accorde quelque valeur à ce point de vue, le genre *Prosopistoma* pourrait prendre place au voisinage de ceux-ci.

([3]) *Bull. Inst. royal Sc. nat. Belgique*, **28**, n° **21**, 1952, p. 1-15.

BIOLOGIE MARINE. — *Sur la répartition de* Arenicola marina *L. dans les sédiments de la zone intercotidale.* Note (*) de M. **Bernard Callame**, transmise par M. Louis Fage.

Malgré les nombreux travaux dont *Arenicola marina* L. a fait l'objet, on possède peu de renseignements précis sur la répartition de cette espèce en fonction du niveau dans la zone intercotidale. La plupart des observations dont on dispose ne précisent que sommairement les conditions de niveau des stations à arénicoles étudiées, et surtout ne donnent pas les limites de leur extension en hauteur. Il nous a semblé cependant, en parcourant un certain nombre de plages des environs de La Rochelle (Charente-Maritime) que l'aire de répartition de cette annélide dans la zone des marées se situe dans des limites déterminées par leur niveau. La présente Note a pour objet de préciser ces observations.

En effectuant des comptages le long de plusieurs profils sur une plage de sable vaseux uniforme (plage d'Aytré), nous avons constaté que les arénicoles s'étendent du niveau moyen des hautes mers de morte-eau (hauteur 4,50 m) jusqu'un peu au-dessous de la mi-marée (hauteur 3 m), l'amplitude maximum des marées étant dans cette région de 6,20 m.



Le maximum d'abondance de l'arénicole se situe à une hauteur de 4 m, niveau au-dessous duquel cette espèce se raréfie rapidement pour devenir

(*) Séance du 13 avril 1955.

très dispersée et disparaître complètement au-dessous de la mi-marée, entre 3 et 2 m. A ce niveau, l'arénicole se trouve remplacée par un peuplement abondant de *Clymene Œrstedi* Clap., qui s'étend jusqu'au niveau des basses mers de moyenne vive-eau (environ 1 m). Le diagramme ci-dessous illustre cette répartition (*fig.* 1).

En examinant d'autres stations à arénicoles sur les côtes avoisinantes nous avons pu constater une répartition en hauteur analogue, l'arénicole s'étendant d'un niveau un peu supérieur à celui des hautes mers de morte-eau jusqu'un peu au-dessous de la mi-marée.

Si l'on peut penser, en première analyse, que cette répartition est commandée par les conditions de niveau, déterminant les durées relatives d'émersion et d'immersion à chaque marée, et agissant comme facteur écologique, on doit néanmoins ne pas négliger l'influence possible des variations concomitantes des conditions physicochimiques propres au sédiment dans lequel vit l'arénicole.

Dans le but de rechercher si de telles variations pouvaient être mises en cause dans le cas qui nous occupe, nous avons effectué, suivant les mêmes profils, la mesure de quelques-unes des caractéristiques du sédiment qui peuvent à première vue être considérées comme déterminantes : granulométrie, teneur en eau, salinité, teneur en matière organique. Nous résumons ces résultats dans le tableau suivant :

Hauteur dans la zone des marées (m).	Nombre d'individus d'arénicoles par 10 m².	Granulométrie 1.	Granulométrie 2.	Teneur en eau en % du poids sec.	Salinité % des eaux d'imbibition.	Azote total (%).
4,50.......	30	100	10,3	35	34,6	0,040
4..........	35	125	1,5	40	35,1	0,035
3,50.......	10	125	1,5	30	35,1	0,030
3..........	1	135	0,7	34	35,0	0,049
2,50.......	0	100	12,2	35	35,0	0,052

1. Diamètre moyen des grains en microns.
2. Teneurs en éléments fins passant par le tamis à mailles de 74 µ.

Il nous paraît impossible de mettre ici en parallèle les variations des facteurs mesurés avec les variations de densité de l'arénicole. Il semble, d'autre part, que les limites de ces variations ne dépassent pas celles à l'intérieur desquelles l'établissement et la vie de l'arénicole sont possibles, notamment en ce qui concerne la granulométrie d'une part [Holme (1) indique la présence de l'arénicole dans des sédiments ayant de 0,05

(1) *Journal of the Marine Biological Association of U. K.*, 28, n° 1, 1949, p. 189-263.

à 22,6% d'éléments fins (« silt »)] et la teneur en matière organique exprimée en azote total d'autre part (en d'autres stations, nous avons trouvé des arénicoles dans des sédiments contenant de 0,018 à 0,052% d'azote total).

Sous la réserve que d'autres facteurs écologiques peuvent nous échapper, il paraît donc possible d'interpréter la répartition de l'arénicole comme dépendant des conditions de niveau, et en dernière analyse, des durées d'émersion et d'immersion. Nous nous proposons d'étendre ces observations, pour les vérifier, à d'autres régions de caractéristiques différentes, et de les appliquer à d'autres espèces du faciès meuble.

A 15 h 40 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h 15 m.

R. C.



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 25 AVRIL 1955.

PRÉSIDENCE DE M. ARMAND DE GRAMONT.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **PRÉSIDENT** annonce le décès, survenu à Princeton, États-Unis, le 18 avril, de M. **ALBERT EINSTEIN**, Associé étranger. Il invite l'Académie à se recueillir en silence pendant quelques instants, en signe de deuil.

L'allocution nécrologique d'usage sera lue en la prochaine séance, par M. **LOUIS DE BROGLIE**.

M. **ARNAUD DENJOY** signale à l'Académie la présence de M. **KOMARAVOLU CHANDRASEKHARAN**, Professeur à l'Institut de recherches Tata, à Bombay (Inde), et M. **JEAN LERAY** celle de M. **MARSTON MORSE**, Membre de l'Académie nationale des sciences des États-Unis, Professeur à l'« Institute for advanced study » de Princeton. M. le **PRÉSIDENT** leur souhaite la bienvenue et les invite à prendre part à la séance.

Notice nécrologique sur PIERRE TEILHARD DE CHARDIN,
par M. **CHARLES JACOB**.

Le lundi de Pâques 11 avril 1955, les émissions radiophoniques annonçaient que la veille, à New York, **PIERRE TEILHARD DE CHARDIN** était mort subitement d'une congestion cérébrale. La presse des jours suivants a commenté cette triste nouvelle, plus ou moins longuement et dans des sens assez divers, tous inspirés cependant par l'unanime sympathie que lui avaient value sa haute intelligence, son esprit d'avant-garde aussi bien que sa souriante franchise. Notre Académie, dont il était Correspondant depuis 1947 et Membre non résidant depuis 1950, s'associe à tous ces regrets. Suivant vos usages, un rapide aperçu va vous être fourni sur la vie du défunt, avec ses périgrinations à la surface du globe, dans le but

d'encadrer les étapes d'une carrière géologique et paléontologique vraiment hors de pair.

Pierre Teilhard de Chardin est né le 1er mai 1881 à Orcines, Puy-de-Dôme, localité située à 7 km à l'Ouest de Clermont-Ferrand sur un îlot du socle cristallin de notre Massif Central ceinturé de coulées volcaniques qui descendent de la Chaîne des Puys. Le village possède une église du XIVe siècle, fréquentée par des générations d'ancêtres de Teilhard, lui-même d'une famille de dix enfants. Lorsque vint l'âge des études secondaires, on le mit au Collège des Jésuites de Mongré, à Villefranche-sur-Saône. Ce pensionnat se trouve en contrebas de la colline dite de la Promenade, d'où la vue s'étend aussi bien d'un côté sur la bordure du Massif Central que de l'autre sur la marge des Dombes, puis le Jura et tout au loin sur les hautes cîmes des Alpes. Voilà déjà de bien grands horizons alors que se dessinait sa vocation religieuse. Ils ne vont guère tarder à s'étendre. Lors de l'expulsion des Congrégations vers 1904, il part avec sa Communauté dans l'île anglo-normande de Jersey. On le voit aussi en Angleterre et jusqu'en Égypte où, naturaliste né, il s'intéresse aux formations nummulitiques du Mokattam, dont les calcaires ont fourni le matériel des Pyramides.

Revenant à Paris de 1912 à 1914, survient pour lui une rencontre capitale : il fréquente assidûment le Laboratoire de Paléontologie du Muséum, alors dirigé par Marcellin Boule, son compatriote auvergnat et bientôt son ami. Boule était alors attaché à des travaux sur l'Homme fossile, en particulier celui de Chapelle-aux-Saints. Quant à Teilhard, cette époque est déjà l'occasion de publications importantes, notamment à propos des restes de Mammifères de petite taille, Carnivores puis Primates, recueillis dans les sables sidérolithiques éocènes du Quercy et du Jura.

Éclate la guerre de 1914. Teilhard mobilisé est incorporé comme caporal-brancardier dans des régiments d'Afrique du Nord. Avec eux, il fait, en France, toute la campagne et ses services lui valent la Médaille militaire et la Croix de la Légion d'honneur; il deviendra, en 1946, Officier au titre des Affaires étrangères, à la suite de ses premières missions en Chine. Au cours de ses séjours sur le front, le naturaliste ne perd pas ses droits : près de Reims, nos boyaux et tranchées recoupent les dépôts thanétiens qui naguère ont fourni la « microfaune » étudiée par le Docteur Victor Lemoine, avec principalement des Multituberculés, des Insectivores, des Carnivores et des Primates. Teilhard y procède à des observations et des récoltes. En face de nous — on le saura plus tard — les Allemands ramassent aussi dans leurs travaux souterrains des échantillons qui partent à Münich, où les étudiera Max Schlosser. Pour Teilhard, ce qu'il aura finalement entre les mains de la microfaune de Cernay lui fournira la matière d'une thèse de doctorat soutenue en Sorbonne en 1922.

De 1922 à 1928, P. Teilhard de Chardin est Professeur de Géologie à l'Institut catholique de Paris, dans la chaire illustrée par Albert de Lapparent, puis par Jean Boussac, gendre de Pierre Termier, hélas tué dans la guerre de 1914-1918. Entre temps on enregistre, signées par Teilhard, des publications sur les Mammifères de l'Éocène inférieur tant de Belgique que de France. Mais son existence errante s'est déjà amorcée, et va se continuer à peu près sans arrêts jusqu'à la fin.

Elle débute en 1923 : une mission de notre gouvernement le conduit en Chine, où avec le P. Licent il circule notamment dans l'Ordos et le Désert de Gobi. Devenu en 1929 Conseiller du Service géologique national de Chine et déjà très lié avec les milieux scientifiques nord-américains, il participe en 1930 à une expédition du Muséum de New York dans le Centre-Asie, ensuite, en 1931-1932, à la spectaculaire traversée du grand continent par la mission Haardt-Citroën. En 1935-1936, avec une expédition de Yale-Cambridge, il déborde sur l'Inde septentrionale et centrale, puis, en 1937-1938, avec une expédition Harvard-Carnegie en Birmanie, s'étant précédemment arrêté, en 1928-1929, grâce à des concours français, en Somalie et au Harrar sur la ligne ferrée d'Addis-Abeba. Finalement, on note deux incursions à Java en 1935 et en 1937 et ses derniers voyages, de plusieurs mois, l'ont conduit en 1951 et en 1953 dans l'Afrique méridionale. Au milieu de tous ses déplacements, sa résidence se situa en Chine jusqu'à ce que, par suite des événements mondiaux, elle s'établit à New York, notamment à la *Wenner-Gren Foundation for anthropological researches*, et son ultime demeure sera à 150 km de la grande cité, à Saint-Andrew-sur-Hudson : son corps y est inhumé dans la propriété où les Jésuites de la Province de New York ont leur noviciat.

Il ne saurait être question de détailler ici ce que Teilhard a rassemblé au cours de ses multiples déplacements. Chaque fois ce furent des nouveautés et des mises au point tant géologiques que paléontologiques. Pour nous borner, par exemple relativement à l'Asie, à quelques questions auxquelles il tenait, ce serait d'abord le cas de la structure flexurée qu'il croit reconnaître en Asie orientale et son extension progressive vers l'extérieur du continent où il enregistre des montées granitiques successives avec tout leur cortège qui se seraient déplacées dans le même sens. C'est aussi la considération des dépôts à la surface du socle, ceux-ci comportant des conglomérats et surtout des loess, à savoir des accumulations de poussières transportées par le vent sous des climats plus ou moins désertiques. Indépendamment de ce qu'elles apprennent lithologiquement, de telles formations recèlent parfois de précieuses archives, soit en échantillons isolés, soit avec de véritables ossuaires, archives amorcées peut-être dans les temps secondaires, à coup sûr dès l'Éocène inférieur. Teilhard y a puisé avec bien d'autres. Pour n'en citer qu'un exemple, serait à souligner

ce qu'il a écrit et figuré quant à un groupe particulier de Rongeurs, les Siphnés, Rats-Taupes considérés depuis le Miocène supérieur jusqu'à l'époque actuelle avec leurs particularités bien datées d'évolution et d'adaptation.

Mais surtout, cet élève préféré de Marcellin Boule, n'a cessé d'être hanté par les problèmes de la Paléontologie humaine, concernant nos origines avec les squelettes, les outillages préhistoriques et aussi les témoignages artistiques. En 1913 déjà, le hasard l'avait mêlé, sous la conduite d'A. Smith Woodward, au ramassage près de Pildown dans le Sussex anglais de débris : un crâne, une mandibule et, par Teilhard, une dent, débris avec lesquels a été créé l'*Eoanthropus dawsoni*. Hélas, depuis un an ou deux, ces restes semblent s'avérer comme apocryphes et avoir été semés sur le gisement par une supercherie digne de celle de Glozel dans notre propre pays. Heureusement de telles aventures restent exceptionnelles et l'on a par ailleurs d'innombrables sources d'informations d'une authenticité indiscutable. Quant à Teilhard, sa collaboration a été fondamentale pendant près de dix ans (1929-1937) dans les grandes fouilles de Choukoutien près de Pékin, qui ont abouti à la découverte et à la connaissance du *Sinanthropus*. Ensuite ses deux incursions à Java l'ont renseigné sur l'âge des dépôts qui ont fourni les *Pithecantropus* de Dubois et autres, tandis que ses voyages en Afrique du Sud l'ont documenté sur l'*Australopithecus*. Actuellement, même pour les savants les mieux informés, il est encore difficile de se prononcer exactement sur les ascendants véritables de l'humanité actuelle : la semaine dernière on en a eu la preuve à Paris, où s'est tenu, tant à l'Institut de Paléontologie humaine qu'au Laboratoire de Géologie de la Sorbonne, un très intéressant colloque sur lequel le souvenir de Teilhard n'a cessé de planer. Toutefois l'avenir de telles recherches et discussions s'avère plein de promesses, tant qu'il ne sera fait état que d'observations objectives, avec leurs localisations géographiques aussi bien que de leur place exacte dans la chronologie des temps géologiques.

Enfin, et c'est par là que nous terminerons : dépassant le cadre habituel des recherches stratigraphiques et anatomiques, Teilhard n'a pas cessé, et de longue date, d'être préoccupé par la totalité du Problème humain poussé jusque dans le domaine de la pensée. Ces considérations seraient plutôt du ressort de l'Académie des Sciences morales et politiques, et cela on peut bien le dire puisque lui-même s'en est soucié et en a publié avec le regretté mathématicien et philosophe Édouard Le Roy. Quoiqu'il en soit, Teilhard a imaginé « à partir et au-dessus de la Biosphère » des naturalistes, une enveloppe planétaire de plus : la Noosphère, de *Noos* esprit, « donc sphère terrestre de la substance pensante ». Et celle-ci, n'est-il pas singulier d'en trouver une sorte de pré-évocation que j'ai extraite

d'une lettre manuscrite qui figure dans vos archives. Elle date du 28 décembre 1889 et émane d'Édouard Suess qui vous remerciait de son élection comme Correspondant de notre Académie. Voici le noble langage du grand géologue viennois, l'illustre auteur de l'ouvrage : *Das Antlitz der Erde*, la Face de la Terre. Sur notre planète, écrit-il, « il y a au-dessus de la zone des courants et des brumes, une région calme et sereine, dans laquelle le dévoilement des lois de la nature et les triomphes d'une humanité ennoblie se préparent et s'accomplissent ».

M. MAURICE CAULLERY s'exprime en ces termes :

RÉAUMUR avait publié, de 1736 à 1742, les six volumes des *Mémoires pour servir à l'Histoire des Insectes*. Le septième qui devait contenir ses recherches sur les Fourmis et sur les Scarabées (Coléoptères) était quasi terminé, mais ne fut jamais complètement achevé. Les manuscrits en sont déposés, depuis la mort de l'auteur, en 1757, dans les Archives de notre Académie. Le regretté et éminent W. M. WHEELER a tiré de celles-ci et publié, en 1926 (1), le Mémoire relatif aux fourmis.

Cela m'avait inspiré, à l'époque, le projet de publier l'ensemble des *Mémoires* formant le tome VII. Le *Mémoire sur les Fourmis* fut publié immédiatement, en un premier fascicule (2). La mise au point des Mémoires sur les Scarabées fut confiée à deux excellents entomologistes (aujourd'hui malheureusement disparus), PIERRE LESNE et FRANÇOIS PICARD. J'écrivis moi-même une introduction historique à l'ensemble de la publication. Elle parut en librairie en 1929.

F. PICARD et P. LESNE mirent au point, par un travail minutieux, le texte de RÉAUMUR, avec de nombreuses notes critiques. Mais il se trouva que, ce travail terminé et remis à l'éditeur, sa publication fut complètement oubliée. Je m'en inquiétai, il y a environ trois ans et me proposai de faire paraître ces *Mémoires* à l'occasion du deuxième centenaire de la mort de RÉAUMUR en 1957. Cette fois l'achèvement du travail et la publication ont devancé l'échéance envisagée. J'ai l'honneur de présenter à l'Académie ce second fascicule qui complète le tome VII (3).

---

(1) René Antoine FERCHAULT DE RÉAUMUR, *The Natural history of Ants*, translated with an introduction by William Morton Wheeler, New-York et Londres (Alf. A. Knop), 1926, 8°, 280 pages.

La traduction anglaise est accompagnée du texte français et de nombreux commentaires et notes de Wheeler.

(2) M. DE RÉAUMUR, *Histoire des Fourmis*, Introduction de E. L. Bouvier, avec notes de Ch. Pérez, Paris (Lechevalier), 1928, 116 pages, avec portrait.

(3) M. DE RÉAUMUR, *Mémoires pour servir à l'Histoire des Insectes*, t. VII, 2e partie, 4°, Paris (Lechevalier), 1955, Introduction par M. Caullery (63 p.), et *Histoire des Scarabés*, (p. 117-395). Notes explicatives (par P. Lesne et F. Picard), p. 397-415, 21 planches.

Sur les vingt et une planches accompagnant le texte, les cinq premières ont été gravées du vivant de Réaumur (et portent la mention : *planches des Mémoires pour l'Histoire des Insectes*, t. 7); les dix suivantes ont été dessinées (mais non gravées) également sous les yeux de Réaumur; les six dernières sont formées de dessins de même origine, mais qui n'avaient pas été groupés.

Je ne puis ici entrer dans l'examen détaillé des *Mémoires* composant le volume. Ils n'ont plus aujourd'hui qu'une valeur rétrospective, mais ils représentent historiquement une importante contribution aux progrès de la Zoologie. Leur publication est un hommage à la mémoire de l'un des plus illustres maîtres de cette science; Th. Huxley ne l'a-t-il pas qualifié comme la plus grande figure de la biologie d'Aristote à Ch. Darwin.

Les nombreuses bibliothèques qui possèdent les six premiers volumes publiés du vivant de Réaumur, tiendront certainement à posséder aussi le septième.

Les Ouvrages suivants sont présentés :

par M. **Roger Heim** :

1° *Flore de l'Afrique du Nord (Maroc, Algérie, Tunisie, Tripolitaine, Cyrénaïque et Sahara,* par René Maire. Publiée par les soins de Marcel Guinochet et Louis Faurel. Préface de Louis Emberger. Volume III. *Monocotyledonæ : Glumifloræ (Gramineæ : sf. Pooidæ p. p.)*, avec la collaboration de feu Marc Weiller.

2° Henri Gaussen et Paul Barruel. *Montagnes. La vie aux hautes altitudes.*

par M. **Maurice Lemoigne** : *Les Journées scientifiques du Centre national de coordination des études et recherches sur la nutrition et l'alimentation.* VII. *Le lait stérilisé. Mai, Juin, Juillet* 1954.

par M. **Gaston Dupouy** : Annales de paléontologie. *Observations sur les Coccolithophoridès actuels et fossiles en microscopie ordinaire et électronique*, par Georges Deflandre et Charles Fert.

COMMISSIONS.

Sont désignés pour faire partie de la Commission qui, sous la présidence de M. le Président de l'Académie, dressera deux listes de présentation pour deux des places d'Associés étrangers nouvellement créées : MM. **Louis de Broglie**, **Arnaud Denjoy**, **Albert Portevin**, pour la Division des sciences mathématiques et physiques; MM. **Maurice Caullery**, **Léon Binet**, **Roger Heim** pour la Division des sciences chimiques et naturelles.

DÉSIGNATIONS.

M. **Gaston Julia** est chargé avec M. **Darrieus** précédemment désigné de représenter l'Académie aux fêtes du Centenaire de l'**École Polytechnique fédérale de Zurich**, qui auront lieu du 17 au 22 octobre 1955.

MM. **Léon Binet** et **André Danjon** sont désignés pour représenter l'Académie au **74e Congrès de l'Association française pour l'Avancement des sciences**, qui se tiendra à Caen, du 15 au 22 juillet 1955.

PLIS CACHETÉS.

A la demande des auteurs, le pli cacheté accepté, en la séance du 18 octobre 1954 et enregistré sous le n° 13.374, est ouvert par M. le Président.

Le document qui en est retiré sera soumis à l'examen de la Section de Zoologie.

CORRESPONDANCE.

L'Académie est informée de l'organisation par la **Société française de métallurgie**, de **Journées métallurgiques d'automne**, qui auront lieu à Paris, du 24 au 29 octobre 1955.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Flore générale de Belgique*, publiée sous la direction de Walter Robyns. *Spermatophytes*. Volume II, fascicule I, par André Lawalrée.

2° *Tomorrow's Fossils. Many rare animals face extinction as civilization expands*. Paintings for life by Walter Ferguson.

3° National physical Laboratory. *Engineering Dimensional Metrology. Proceedings of a Symposium held at the National physical Laboratory on october* 21, 22, 23 *and* 24, 1953. Volumes I et II.

4° Polish Academy of sciences. *Quarterly Review of Publications*. N° 1.

ALGÈBRE. — *Détermination des vecteurs propres d'une matrice par une méthode itérative avec convergence quadratique.* Note de MM. **Heinz Rutishauser** et **Friedrich L. Bauer**, présentée par M. Paul Montel.

Dans un travail précédent (¹), l'un de nous a étudié un procédé pour obtenir les valeurs propres d'une matrice donnée, A. Pour la décomposition triangulaire qui y est décrite

(1) $$A_m = L_m R_m \qquad (A_1 = A)$$

et la composition en ordre renversé,

(2) $$A_{m+1} = R_m L_m,$$

on a les relations suivantes :

(3) $$(R_m R_{m-1} \ldots R_2 R_1)(L_1 L_2 \ldots L_{m-1} L_m) = (R_m L_m)^m = (L_{m+1} L_{m+2} \ldots L_{2m-1} L_{2m})(R_{2m} R_{2m-1} \ldots R_{m+2} R_{m+1}).$$

Nous avons donc le procédé nouveau suivant :

Etant donné

(4) $$\Lambda_k = L_1 L_2 \ldots L_{2k-1} L_{2k}$$

et

(5) $$P_k = R_{2k} R_{2k-1} \ldots R_2 R_1$$

on forme le produit

$$P_k \Lambda_k = \Theta_k$$

et l'on peut effectuer la décomposition triangulaire de Θ_k à la manière de Gauss-Banachiewicz

(6) $$\Theta_k = \Lambda_k^* P_k^*.$$

Puis, on obtient par multiplication

(7) $$\Lambda_{k+1} = \Lambda_k \Lambda_k^*$$

et

(8) $$P_{k+1} = P_k^* P_k$$

ou directement

(9) $$\Theta_{k+1} = P_k^* \Theta_k \Lambda_k^*$$

La méthode est unique, si l'on définit une normalisation des facteurs triangulaires qui est conservée par le procédé. La possibilité la plus simple consiste dans la prescription que toutes les matrices triangulaires L_i et Λ_k ont des

(¹) H. Rutishauser, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 34.

éléments égaux à 1 dans la diagonale principale. En outre, il vaut mieux décomposer P_k; $P_k = D_k \Sigma_k$, où Σ_k aussi est normalisé. D_k est une matrice diagonale.

On obtient ensuite l'algorithme :

Étant donné Λ_k, D_k, Σ_k, $(\Lambda_1 D_1 \Sigma_1 = A)$, on décompose

$$\Sigma_k \Lambda_k = \Lambda_k^{**} D_k^{**} \Sigma_k^{**} \tag{10}$$

uniquement en facteurs triangulaires normalisés $\Lambda_k^{**} \Sigma_k^{**}$ et on obtient

$$\Lambda_{k+1} = \Lambda_k (D_k \Lambda_k^{**} D_k^{-1}), \tag{11}$$

$$\Sigma_{k+1} = (D_k^{-1} \Sigma_k^{**} D_k) \Sigma_k, \tag{12}$$

$$D_{k+1} = D_k^2 D_k^{**}. \tag{13}$$

Tenant compte de la relation

$$\Lambda_1 \Lambda_k = \Lambda_k A_{2k+1}, \tag{13}$$

on voit que les matrices Λ_k sont les matrices qui effectuent la transformation de $A = A_1$ à A_{2k+1}. Mais les Λ_{2k+1} convergent elles-mêmes vers une matrice triangulaire Λ_∞, dont les éléments diagonaux sont les valeurs propres et dont on peut obtenir sans peine les vecteurs propres x_s. Pour $\Lambda_k \to \Lambda_\infty$, on a une convergence quadratique et les $\Lambda_\infty x_s$ sont les vecteurs propres de la matrice donnée A.

ALGÈBRE. — *Sur les équations et les systèmes linéaires dans les anneaux associatifs.* Note (*) de M. **Orlando Villamayor**, transmise par M. Arnaud Denjoy.

Définition d'une notion générale de polynôme et d'équations résolubles sur un anneau associatif quelconque.

Soit A un anneau associatif et $W = \{X_j\} (j \in J)$, un ensemble quelconque d'éléments à chacun desquels nous donnerons le nom d'*indéterminée*. Nous supposons que W est disjoint de A et que β est la puissance de W.

Nous donnerons le nom de *monôme* à chaque expression de la forme $(\alpha_1, \ldots, \alpha_n)$ ou bien $-(\alpha_1, \ldots, \alpha_n)$ (n entier) qui vérifie les conditions suivantes : 1° Chaque α_i appartient, soit à A, soit à W; 2° Deux éléments consécutifs α_{i-1}, α_i ne peuvent pas appartenir à A.

L'égalité de deux monômes est définie par : 1° $(\alpha_1, \ldots, \alpha_h) = (\alpha'_1, \ldots, \alpha'_k)$ [ou bien $-(\alpha_1 \ldots, \alpha_h) = -(\alpha'_1, \ldots \alpha'_k)$] si $h = k$ et $\alpha_i = \alpha'_i$ $(1 \leq i \leq h)$; 2° Si $\alpha_r \in A$ alors $-(\alpha_1, \ldots, \alpha_r, \ldots, \alpha_n) = [\alpha_1, \ldots, (-\alpha_r), \ldots, \alpha_n]$. Deux monômes $m' = (\alpha_1, \ldots, \alpha_h)$ et $m'' = (\alpha'_1, \ldots, \alpha'_k)$ seront dits semblables s'il

(*) Séance du 18 avril 1955.

existe un indice i pour lequel $\alpha_i \in A$ et $\alpha'_i \in A$, et $\alpha_j = \alpha'_j$ pour tout $j \neq i$. Leur somme est définie par $m = m' + m'' = [\alpha_1, \ldots, (\alpha_i + \alpha'_i), \ldots, \alpha_h]$. Nous appellerons Ω l'ensemble de tous les monômes pour lesquels il existe au moins un indice i tel que $\alpha_i = 0 \in A$.

Un polynôme est par définition le symbole $m_1 + \ldots + m_n = \sum_{i=1}^{n} m_i$ (n entier), où les m_i sont des monômes. Deux polynômes $p_1 = \sum_{i=1}^{h} m_i$ et $p_2 = \sum_{j=1}^{k} m'_j$ sont égaux : 1° Si m_i et $m'_j \in \Omega$ pour tout i, j; 2° Si $p_1 = m + (-m)$ et $p_2 = m$ ($m' \in \Omega$); 3° Si $h = k$ et la succession $m_1, \ldots, m_h$ est une permutation de la succession $m'_1, \ldots, m'_k$; 4° Si $h > k$ et $m_i = m'_i$ ($1 \leq i \leq k$) et $m_{k+1} + \ldots + m_h = m'$ ($m' \in \Omega$); 5° S'il existe une succession finie de polynômes $p'_1, \ldots, p'_s$ tel que $p_1 = p'_1 = \ldots = p'_s = p_2$, où les égalités sont définies de la façon précédente.

La somme des deux polynômes p_1 et p_2 est le polynôme

$$p = p_1 + p_2 = m_1 + \ldots + m_h + m'_1 + \ldots + m'_k.$$

Pour définir le produit mm' de deux monômes $m = (\alpha_1, \ldots, \alpha_h)$ et $m' = (\alpha'_1, \ldots, \alpha'_k)$, nous considérons les cas suivants : 1° Si $\alpha_h \in A$ et $\alpha'_1 \in A$, alors $mm'(\alpha_1, \ldots, \alpha_{h-1}, \alpha, \alpha'_2, \ldots, \alpha'_k)$, où $\alpha = \alpha_h \alpha'_1$; 2° Si $\alpha_h \notin A$ ou $\alpha_1 \notin A$, alors $mm' = (\alpha_1, \ldots, \alpha_h, \alpha'_1, \ldots, \alpha'_k)$; 3° Dans les autres cas nous posons

$$m(-m') = (-m)(m') = -(mm') \quad \text{et} \quad (-m)(-m') = mm'.$$

Le produit de deux polynômes est défini par la formule

$$\left(\sum_{i=1}^{h} m_i\right)\left(\sum_{j=1}^{k} m'_j\right) = \sum_{=1}^{h} \sum_{j=1}^{k} m_i m'_j.$$

La somme et le produit de n polynômes $p_1, \ldots, p_n$ sont définis par induction par les formules

$$p_1 + \ldots + p_{n-1} + p_n = (p_1 + \ldots + p_{n-1}) + p_n \quad \text{et} \quad p_1 \ldots p_{n-1} p_n = (p_1 \ldots p_{n-1}) p_n$$

et l'on démontre alors que l'ensemble $\Gamma_\beta(A)$ de tous les polynômes est un anneau associatif qui contient une partie A' isomorphe à A.

Si B est une image homomorphe de $\Gamma_\beta(A)$, nous représenterons toujours par I le noyau de cet homomorphisme, c'est-à-dire, $B \simeq \Gamma_\beta(A)/I$. Si l'anneau $B \supseteq A$, alors B est une image homomorphe de $\Gamma_\beta A$ pour un β convenablement choisi. Toute image homomorphe B de $\Gamma_\beta(A)$ est une extension de A (c'est-à-dire $B \supseteq A'' \simeq A$) si et seulement si $I \cap A' = (0)$.

Nous allons étudier des extensions B de A des types suivants :

type 1 : les extensions quelconques;

type 2 : les extensions B préservatrices de l'unité, c'est-à-dire celles pour lesquelles l'unité de A (s'il en existe) est aussi unité de B ; dans ce cas, si 1 est l'unité de A, I doit contenir $1.x_j - x_j$ et $x_j.1 - x_j$ pour toute $x_j \in W$.

type 3 : les extensions commutatives des anneaux commutatifs, c'est-à-dire, des anneaux B commutatifs; dans ce cas les expressions $cx_j - x_j c$ et $x_i x_j - x_j x_i$ doivent appartenir à I pour tout $x_i, x_j \in W$ et $c \in A$.

Soit $f(x_1, \ldots, x_n) \in \Gamma_3(A)$; si nous étudions des équations de la forme $f(x_1, \ldots, x_n) = 0$, nous dirons qu'elles sont des équations à coefficients dans A ou A-équations. Nous dirons que cette équation est triviale par rapport aux extensions du type 1 (resp. 2, 3), si $f(x_1, \ldots, x_n) \in I$ pour toutes les extensions B du type 1 (resp. 2, 3), où, bien entendu, $B \cong \Gamma_3(A)/I$.

Définition. — Un élément $b \in B$ est dit algébrique sur $A \subseteq B$, s'il vérifie au moins une équation $f(x) = 0$, non triviale, à coefficients dans A. Dans le cas contraire nous dirons qu'il est transcendant sur A [Cette définition ne coïncide pas avec celle de E. Snapper ([1])].

Définition. — Une extension B de A s'appelle algébrique sur A, s'il existe un ensemble de générateurs de B qui sont algébriques sur A. Dans le cas contraire nous dirons que B est une extension transcendante sur A.

Il y a des exemples qui prouvent qu'il existe des extensions algébriques contenant des éléments transcendants, et aussi des extensions transcendantes contenant des éléments algébriques.

Définition. — Un système d'équations $p_k(x_1, x_2, \ldots) = 0$ à coefficients dans A s'appelle résoluble s'il existe au moins une extension $B \supseteq A$ telle qu'il y ait des éléments $x_i = c_i \in B$ qui vérifient les équations données.

Si A est un anneau sans unité, nous appellerons A' l'anneau avec unité qui s'en déduit par la méthode de Brown-McCoy ([2]).

Théorème. — *Si $f(x) = 0$ est une A-équation résoluble, elle est aussi une A'-équation résoluble.*

Théorème. — *Pour qu'un système de A-équations $p_\alpha(x_{\alpha_1}, x_{\alpha_2}, \ldots) = 0$ où β est le nombre total d'inconnues, soit résoluble, il faut et il suffit que l'idéal bilatère L engendré par $\{p_\alpha(x_{\alpha_1}, x_{\alpha_2}, \ldots)\}$ dans $\Gamma_3(A)$ soit tel que $A' \cap L = (0)$.*

Ce théorème généralise un autre que Birkhoff a démontré pour les corps ([3]).

ALGÈBRE. — *A propos d'un théorème de Pellet.*

Note de M. **Maurice Parodi**, présentée par M. Henri Villat.

Étant donné le polynome de degré n

$$f(z) = z^n + a_1 z^{n-1} + \ldots + a_p z^{n-p} + \ldots + a_{n-1} z + a_n, \quad (1)$$

([1]) *Annals of Math.*, 53, 1951, p. 125-142.

([2]) *Duke Math. Journal*, 13, 1946, p. 9-20.

([3]) G. Birkhoff, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 31, 1935, p. 433-454.

il résulte d'un théorème de Pellet que si l'on a

$$(2) \qquad |a_p| > 1 + \sum_{k=1,\, k\neq p}^{n} |a_k|$$

le polynome $f(z)$ admet $(n-p)$ zéros dans le cercle unité et p zéros à l'extérieur de ce cercle.

En considérant la matrice qui admet pour valeurs caractéristiques les zéros de $f(z)$, on montre que les zéros du polynome envisagé se situent :

a. Dans le domaine (D_1) formé par la réunion du cercle unité (C_1) et du cercle (C_2) d'équation

$$(3) \qquad |z+a_1| \leqq \sum_{k=2}^{n} |a_k|$$

et compte tenu de (2), ce cercle renferme (C_1).

b. Dans le domaine (D_2) réunion des circonférences

$$(3') \qquad |z| \leqq 1 + |a_p|, \qquad |z+a_1| \leqq 1$$

En définitive les p zéros de $f(z)$ situés à l'extérieur du cercle unité se trouvent dans la région du plan commune à (D_1) et à (D_2) et ne contenant pas le cercle (C_1).

Notons qu'il est une circonstance dans laquelle on peut définir plus exactement la région du plan où se situent les p zéros de $f(z)$ extérieurs au cercle unité :

Supposons le polynome $f(z)$ de la forme

$$(4) \qquad f(z) = z^n + a_p z^{n-p} + \ldots + a_{n-1} z + a_n, \qquad p \neq 1,$$

et considérons la matrice A ayant pour valeurs caractéristiques les zéros de $f(z)$. Formons la matrice A^p dont les valeurs caractéristiques sont les puissances $p^{\text{ièmes}}$ de celles de A, donc des zéros de $f(z)$.

Chacune des $(n-p)$ premières lignes de A^p a son élément diagonal nul, les autres éléments étant également nuls sauf un dont la valeur est l'unité.

Chacune des p dernières lignes de A^p a son élément diagonal égal à $-a_p$, $(n-p)$ des autres éléments ayant respectivement pour valeurs $-a_{p+1}, \ldots, -a_n$, les $(p-1)$ restants étant nuls.

Il apparaît alors que les valeurs caractéristiques de A^p se situent dans le domaine D_1 formé par la réunion des deux circonférences

$$(5) \qquad (C_1) \quad |z| \leqq 1, \qquad (C_2) \quad |z+a_p| \leqq \sum_{k=p+1}^{n} |a_k|.$$

Si donc

$$(6) \qquad |a_p| > 1 + \sum_{k=p+1}^{n} |a_k|,$$

(C_2) est extérieur à (C_1) et il résulte d'un théorème classique [1] que la matrice A^p aura $(n-p)$ valeurs caractéristiques dans le cercle unité (C_1) et p dans le cercle (C_2).

Ainsi, (6) étant supposée satisfaite, le polynome $f(z)$ aura, conformément au résultat de Pellet, $(n-p)$ zéros dans le cercle unité et p situés à l'extérieur de ce cercle, *ces p zéros se trouvant dans la couronne limitée par les circonférences d'équations*

$$(7)\qquad \left\{\begin{array}{l} |z| = \left[|a_p| - \displaystyle\sum_{k=p+1}^{n} |a_k| \right]^{\frac{1}{p}} = R_1, \\ |z| = \left[\displaystyle\sum_{k=p}^{n} \right]^{\frac{1}{p}} = R_2. \end{array}\right.$$

Envisageons maintenant le polynome

$$f^*(z) = \bar{a}_n z^n + \bar{a}_{n-1} z^{n-1} + \ldots + \bar{a}_p z^p + 1,$$

qui a pour zéros les inverses de ceux de $f(z)$ par rapport au cercle unité; si (6) est vérifiée il possède p zéros dans le cercle unité et ses derniers se situent dans la couronne limitée par les cercles d'équations

$$|z| = \frac{1}{R_2} \qquad \text{et} \qquad |z| = \frac{1}{R_1}$$

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur certaines valeurs exceptionnelles des fonctions holomorphes dans le cercle-unité et de leurs dérivées.* Note de M. **King-Lai Hiong**, présentée par M. Paul Montel.

Après avoir défini ce que j'appelle valeur exceptionnelle B, j'établis des théorèmes sur la croissance d'une fonction en rapport avec une telle valeur. Concernant les familles de fonctions, des critères de normalité ou de quasi-normalité sont obtenus même dans le cas où ce sont les dérivées d'un ordre quelconque qui admettent une valeur exceptionnelle B.

1. Soit $f(z)$, une fonction méromorphe d'ordre quelconque dans le cercle-unité dont le $T(r)$ n'est pas borné; appelons *valeur exceptionnelle* B *de f* une valeur α telle que

$$(1)\qquad \overline{\lim_{r \to 1}} \frac{N\left(r, \dfrac{1}{f-\alpha}\right)}{\log \dfrac{1}{1-r}} \leqq \tau,$$

---

[1] *Voir*, par exemple, M. Parodi, *Mém. Sc. math.*, fasc. 118, p. 32, Gauthier-Villars, Paris, 1952.

τ étant un nombre fini. Nous montrons que, dans le cas où le théorème de Picard-Borel s'applique, f ne peut admettre plus de deux valeurs ainsi définies.

Par la considération des valeurs exceptionnelles B, non seulement nous trouvons, avec plus de précision, des résultats analogues à ceux obtenus antérieurement [1], mais nous pouvons encore traiter le cas où intervient une dérivée.

2. En nous plaçant dans ce cas, nous démontrons d'abord, pour limiter $m(r, f^{(k)}/f)$, une inégalité de même forme que celle de M. R. Nevanlinna relative à $m(r, f'/f)$ [2], puis, d'autres permettant de majorer $m(r, f/f^{(k)})$, $m(r, f^{(k+1)}/f^{(k)}-\alpha)$ etc. sans intervention de valeurs initiales autres que $f(0)$.

Partant de l'identité de M. Bureau [3], nous parvenons, en utilisant ces résultats et en appliquant un lemme établi ailleurs [4], à une inégalité qui donne lieu au théorème :

Soit une fonction holomorphe dans le cercle-unite

$$(2)\qquad f(z)=C_0+C_1 z+\ldots+C_k z^k+\ldots \qquad (C_0,\ C_k\neq 0);$$

on suppose que f ne s'y annule que p fois au plus; que $f^{(k)}$ y admette 1 *comme valeur exceptionnelle* B *de sorte que*

$$(3)\qquad N\left(r, \frac{1}{f^{(k)}-1}\right)<(\tau+\varepsilon)\log\frac{1}{1-r} \qquad \text{pour}\quad r\geq r_0.$$

On désigne par $a_\nu(\nu=1, \ldots, p)$ les zéros de f et par $b_\mu(\mu=1, 2, \ldots)$ les points 1 *de $f^{(k)}$, par $n_k(r, 1)$, le nombre des b_μ compris dans le cercle $|z|\leq r$; soit alors un nombre positif $d\leq|a_1|$ et, de chaque point b_μ comme centre, décrivons un cercle de rayon arbitrairement petit η; enfin, on se donne un cercle (C′) de centre O et de rayon R′, aussi voisin de* 1 *qu'on le veut. Alors, en supposant $|C_k|\neq 1$, on a, pour tout point du cercle $|z|\leq r$, avec $0<r<R'$, l'inégalité*

$$(4)\quad \log|f(z)|<\frac{1}{(R'-r)^3}\left[H_k\left(\omega_0+\log\frac{1}{r}+p\log\frac{1}{d}+n_k(r', 1)\log\frac{1}{\eta}\right)+K_k\log\frac{2}{R'-r}\right]$$

où

$$r'=\frac{1}{2}(r+R'), \qquad \omega_0=\log C+\log\frac{1}{C_0},$$

H_k *et* K_k *sont des constantes numériques ne dépendant que de τ, r_0 et R′ à part k.*

Remarque. — Dans le cas où f ne s'annule pas, on peut procéder comme Valiron l'a fait dans sa démonstration du théorème de Miranda et obtenir une inégalité dans laquelle la valeur C_0 n'entre que sous la forme $\overset{+}{\log}|C_0|$.

---

(1) *Ann. Éc. Norm.* (3), 70, fasc. 2, 1954, p. 149-180.

(2) M. Milloux a obtenu une limitation de même nature par une voie différente.

(3) Valiron, *Actual. Scient. et Ind.*, n° 370.

(4) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1939, et un Mémoire à paraître dans le *Journal de Mathématiques pures et appliquées*.

3. Soit (f) une famille de fonctions méromorphes $f(z)$ dans le cercle-unité dont le $T(r)$ n'est pas borné; appelons *valeur également exceptionnelle* des f une valeur α pour laquelle l'inégalité (1) est vérifiée et de plus, étant donné ε, on peut trouver une valeur r_0 telle que pour $r \geqq r_0$, on ait

$$(5) \qquad N\left(r, \frac{1}{f-\alpha}\right) < (\tau + \varepsilon) \log \frac{1}{1-r} \qquad \text{quel que soit } f \in (f).$$

A l'aide d'un résultat de M. P. Montel (5), le théorème précédent nous fournit des critères de familles normales ou quasi normales dont les principaux sont les suivants :

I. *Soit une famille de fonctions holomorphes dans le cercle-unité. Si elles ne s'annulent pas, si leurs dérivées d'ordre k admettent* 1 *comme valeur également exceptionnelle* B (6), *et si les nombres* $n(r, 1, f^{(k)})$ *des points* 1 *des* $f^{(k)}$ *sont bornés par un nombre* $\overline{n}_k(r, 1)$ *qui ne dépend que de r, alors la famille est normale dans l'intérieur du cercle-unité, pourvu que* $|C_0| \neq 1$.

II. *Soit une famille de fonctions holomorphes dans le cercle-unité dont les modules des valeurs à l'origine sont bornés supérieurement. Si les fonctions ne s'annulent que p fois au plus, si leurs dérivées d'ordre k admettent* 1 *comme valeur également exceptionnelle* B, *et si les* $n(r, 1, f^{(k)})$ *sont bornés par un nombre* $\overline{n}_k(r, 1)$ *ne dépendant que de r, alors la famille est normale dans l'intérieur du cercle-unité, pourvu que* $|C_0| \neq 1$ *et que* a_1 *étant les premiers zéros des fonctions, on ait* $|a_1| \geqq d > 0$.

III. *Soit une famille de fonctions holomorphes dans le cercle-unité. Si elles ne s'annulent que p fois au plus, si leurs dérivées d'ordre k admettent* 1 *comme valeur également exceptionnelle* B, *et si les* $n(r, 1, f^{(k)})$ *sont bornés par un nombre* $\overline{n}_k(r, l)$ *ne dépendant que de r, alors la famille est quasi normale d'ordre p au plus dans l'intérieur dn cercle-unité, pourvu que* $|C_0| \neq 1$ *et que* $|a_1| \geqq d > 0$.

HYDRODYNAMIQUE. — *Un appareil pour la mesure de la vitesse des fluides.* Note (*) de M. **Pierre Dupin**, transmise par M. Charles Camichel.

L'auteur a réalisé un appareil permettant la mesure de la vitesse des fluides par lecture instantanée sur un cadran gradué. Pour l'eau, les vitesses mesurables sont comprises entre quelques centimètres par seconde et 5 m/s.

L'appareil est en principe un tube de Pitot qui permet, à l'aide d'un dispositif électrique, la mesure instantanée de la vitesse du fluide sur un cadran gradué.

---

(5) *Mém. Acad. Roy. Belgique*, 2e série, 6, 1922. *Voir* aussi (1).

(6) Les critères que nous avons énoncés antérieurement doivent être précisés par une condition analogue.

(*) Séance du 13 avril 1955.

Deux chambres séparées par une membrane métallique sont mises respectivement en communication avec la prise amont et la prise latérale de pression. Pour la mesure de la vitesse d'un liquide, ces deux chambres doivent être auparavant remplies de ce liquide et convenablement purgées.

De part et d'autre de ces chambres se trouvent deux bobines. Chacune d'elles fait partie d'un circuit oscillant alimenté à l'aide d'une ligne par un générateur haute fréquence stabilisé par cristal (*fig.* 1). Ces circuits sont, en l'absence de différence de pression, réglés de telle sorte que la différence de potentiel indiquée par un voltmètre disposé entre les cathodes de deux lampes détectrices soit nulle.

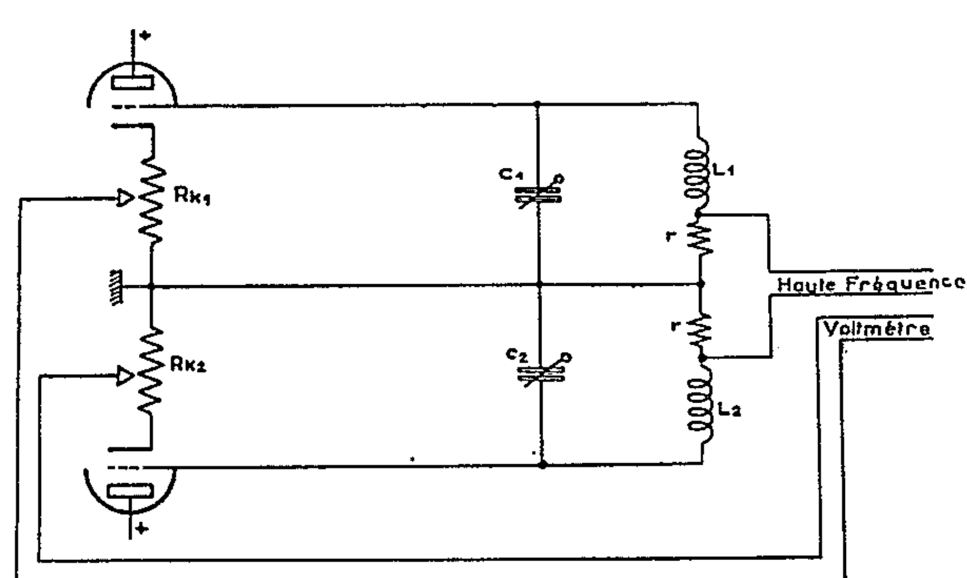


Fig. 1.

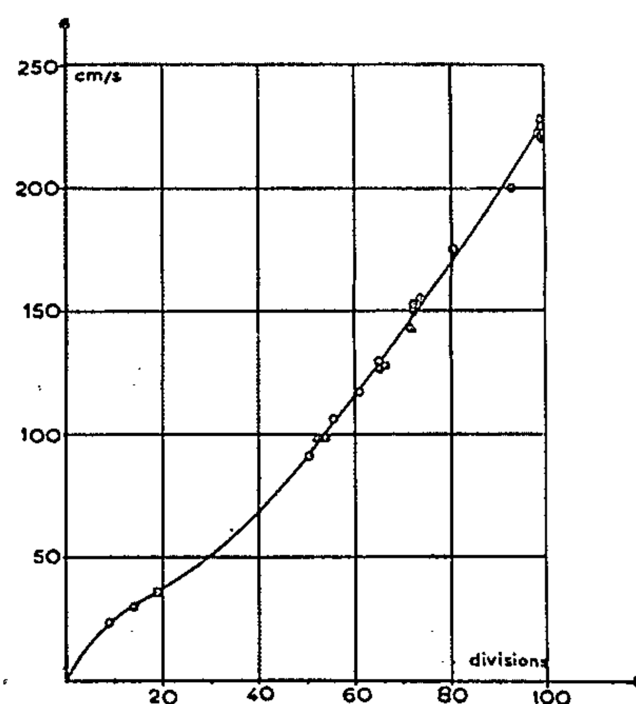


Fig. 4.

Fig. 1. — Schéma du dispositif permettant d'apprécier les déplacements de la membrane.
Fig. 4. — Courbe d'étalonnage correspondant à une vitesse maximum de l'ordre de 2,5 m.

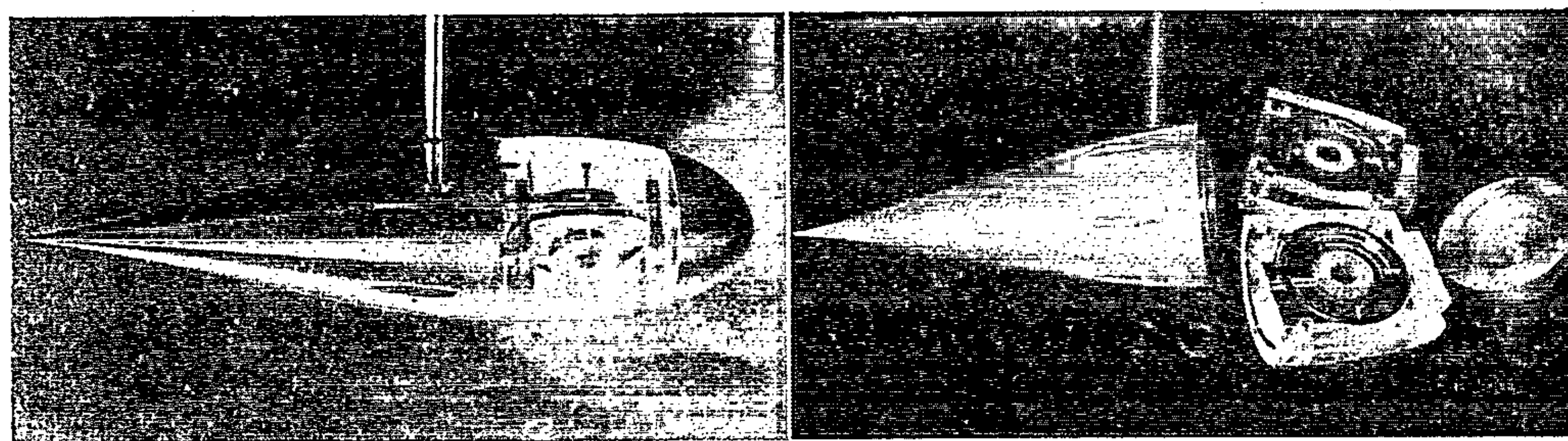


Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 2 et 3. — Vues de l'appareil de mesure de vitesse.

Le déplacement de la membrane provoqué par une différence de pression déséquilibre les deux circuits et ce déséquilibre entraîne une déviation du voltmètre.

Les photographies (*fig.* 2 et 3) montrent comment l'appareil a été réalisé pratiquement. Les chambres sont creusées dans un bloc de plexiglass, ce qui permet de vérifier que la purge est parfaite.

Dans la queue profilée, se trouvent la lampe détectrice et son circuit. La tige-support contient la ligne haute fréquence d'alimentation des circuits et les liaisons du détecteur au voltmètre gradué en vitesse qui, tout comme le générateur haute fréquence, est disposé au voisinage de l'opérateur.

La courbe (*fig.* 4) montre les résultats obtenus dans le canal d'étalonnage du Laboratoire d'Hydraulique de Banlève. La sensibilité de l'appareil réalisé est telle qu'il est possible de mesurer des vitesses comprises entre quelques centimètres par seconde et 5 m/s. Les différentes gammes de vitesse sont obtenues par une simple modification de la sensibilité du voltmètre.

HYDRAULIQUE. — *Méthode graphique pour le calcul de la propagation des intumescences.* Note de M. **Jean Nougaro**, transmise par M. Léopold Escande.

Exposé d'une méthode graphique pour le calcul de la surélévation ou l'abaissement du plan d'eau consécutif au passage d'une intumescence; cette méthode élimine une approximation introduite dans une première méthode proposée par l'auteur.

A partir des relations théoriques que nous avions précédemment établies [1], nous déduisons la suivante : $dW = \pm\sqrt{g/SL}\,dS$ entre la vitesse W dans la section considérée du canal, de section mouillée S, de largeur au miroir L. En tenant compte de l'équation de continuité $dQ = W\,dS + S\,dW$ et en remarquant que $dH = dS/L$, on aboutit finalement à la relation :

$$\frac{dH}{dQ} = \frac{1}{L}\,\frac{1}{W \pm a}$$

a désignant la célérité propre de l'intumescence.

Cette relation fournit la valeur des pentes de droites caractéristiques dans un système de coordonnées en (H, Q). Elle s'applique évidemment à des canaux de forme quelconque.

On peut également utiliser des courbes caractéristiques définies en chaque point par la pente de leur tangente.

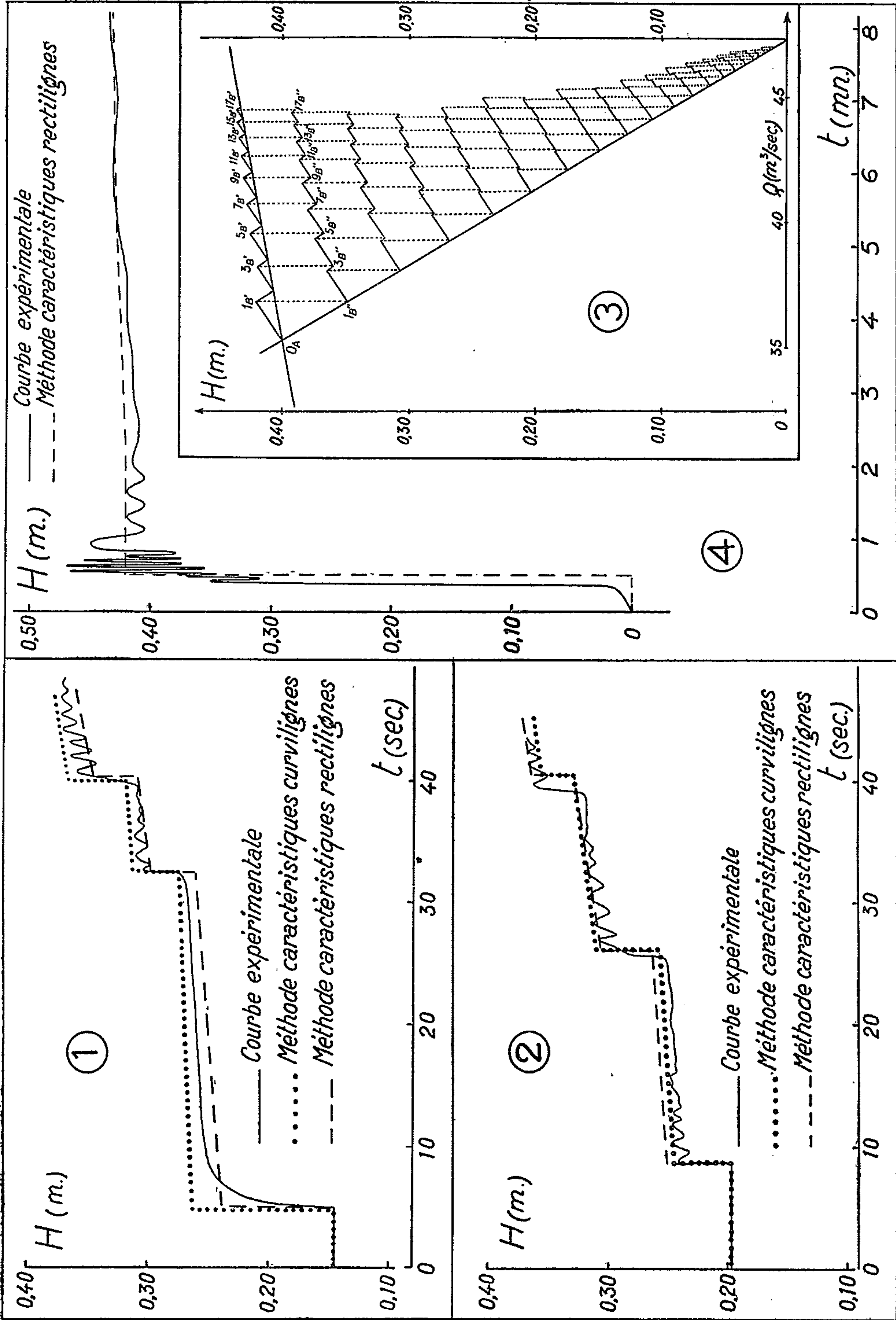
En particulier, dans un canal à section rectangulaire et dans le cas le plus général où l'eau est animée de la vitesse $W = Q_0/LH$, l'équation de ces courbes caractéristiques s'écrit :

$$Q - Q' = Q_0 \operatorname{Log} H \pm \frac{2}{3} LH\sqrt{gH}.$$

Le procédé d'utilisation sur une épure est identique à celui de notre première

---

[1] *Étude théorique et expérimentale de la propagation des intumescences dans les canaux découverts.* Thèse de Doctorat. *Publications scientifiques et techniques du Ministère de l'Air.*



H (m.)
Courbe expérimentale
Méthode caractéristiques curvilignes
Méthode caractéristiques rectilignes
t (sec)
t (sec.)
Méthode caractéristiques rectilignes
t (mn.)
Q (m³/sec)

méthode, avec les mêmes remarques en ce qui concerne les pertes de charge, la pente du fond, les singularités.

Nous avons effectué des vérifications expérimentales parmi lesquelles nous citerons les suivantes :

1° Fermeture brusque de la vanne aval d'un canal rectangulaire horizontal de 24 m de longueur et 0,40 m de largeur ($Q_0 = 0{,}042$ m³/sec, $H = 0{,}196$ m). Les résultats sont donnés par la figure 1.

2° Ouverture brusque de la vanne amont d'un canal rectangulaire horizontal de 24 m de longueur et 0,40 m de largeur ($Q_0 = 0$, $H = 0{,}196$ m).

On injecte brusquement un débit $Q = 0{,}0373$ m³ s. La figure 2 fournit les résultats correspondants.

3° Fermeture brusque du distributeur des turbines à l'aval du canal d'amenée de l'usine de Pébernat sur l'Ariège (longueur 4338 m, largeur au radier : 5,59 m, pente du fond 0,38 mm/m, pente des berges 1/1 débit $Q_0 = 47{,}35$ m³/s, $H = 2{,}87$ m).

Le canal d'amenée de l'usine de Pébernat comporte à son extrémité aval un déversoir de décharge de 111 m de longueur.

La construction graphique utilisant des caractéristiques rectilignes (*fig.* 3) permet de relever les variations du plan d'eau en un point situé à l'amont immédiat du déversoir (point *b'*) et de comparer ces résultats aux relevés expérimentaux fournis par un limnigraphe placé sur le canal en ce même point.

La comparaison entre les courbes expérimentales et les courbes déduites des constructions graphiques met en évidence une concordance excellente et justifie pleinement la méthode proposée.

HYDRAULIQUE FLUVIALE. — *Sédimentation dans l'estuaire de la Loire en période hivernale.* Note de M. **Léopold Berthois**, présentée par M. Donatien Cot.

En été, le bouchon vaseux s'appauvrit en sédiments par suite du déséquilibre entre une sédimentation active et des apports insuffisants en étiage.

En hiver, la sédimentation est ralentie par l'augmentation de la viscosité des eaux. Les suspensions à forte turbidité peuvent seules se décanter pendant les étales. Les sédiments fraîchement déposés sont, plus faiblement qu'en été, remis en suspension.

Les mesures et les prélèvements dans le fleuve ont été faits du 5 au 7 janvier 1954. Ces observations ont été comparées aux résultats obtenus en août 1952 [L. Berthois et M. Barbier, 1953 (1)]. Les conditions fluviales et océaniques étaient les suivantes :

(1) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1984.

	5-7 janvier 1954. Coeff. de marée 79 à 91.		21-25 août 1952. Coeff. de marée 70 à 85.	
	Débit du fleuve (m³/s).	Température de l'eau (° C).	Débit du fleuve (m³/s).	Température de l'eau (° C).
Bellevue	325	2,5	200	22,8-24,0
Blanzy	330	2,8-2,9	190	22,5-23,8
Le Pellerin	325	3,0-3,5	160	20,0-20,5
La Maréchale (bouée)	320	3,6-5,0	160	19,2-20,5
Paimbœuf	320	2,5-5,0	165	19,1-20,4
Montoir	–	–	160	17,8-20,4
Saint Nazaire	325	7,0-8,6	–	–
Bonne Anse	325	7,0-9,0	–	–
Charpentiers (phare)	–	–	145	17,3-19,0

Par conséquent, les coefficients de marée sont semblables; les débits du fleuve un peu plus forts en janvier 1954 et la température de l'eau beaucoup plus basse.

La comparaison des diagrammes établis aux deux époques montre que la turbidité est beaucoup moins élevée en période hivernale qu'en période estivale.

Les différences entre les deux valeurs de la turbidité s'accroissent au voisinage du maximum de turbidité dû bouchon vaseux (environs de La Maréchale).

La différence entre les deux maxima de turbidité observés à La Maréchale en hiver (2,226 g/l) et, en été, (20,460 g/l) est voisine de 18 g/l. Toutefois, une partie de cette différence est imputable au déplacement du « bouchon vaseux » vers l'aval sous l'effet de l'augmentation de débit en janvier 1954. Les observations faites à Paimbœuf montrent que ce déplacement est peu important et que la diminution de la turbidité est une conséquence de l'abaissement de température.

La comparaison des décantations pendant les étales de jusant est donnée dans le tableau suivant :

	Janvier 1954			Août 1952		
	Turbidité au fond (g/l).	Turbidité en surface (g/l).	Sédiments décantés (g/l).	Turbidité au fond (g/l).	Turbidité en surface (g/l).	Sédiments décantés (g/l).
Le Pellerin	0,008	0,012	0	0,050	0,030	0,020
Paille (feu)	0,030	0,037	0	pas d'observation		
La Maréchale (bouée)	0,083	0,077	0,006	0,960	0,320	0,640
Paimbœuf	0,540	0,100	0,440	0,920	0,310	0,610
Saint-Nazaire	0,196	0,159	0,037	0,170	0,020	0,150
Bonne Anse	0,040	0,044	0	pas d'observation		

Ces résultats montrent qu'en période hivernale, les eaux très turbides peuvent, seules, se décanter partiellement. L'augmentation de la viscosité restreint les possibilités d'envasement.

Tous les diagrammes de turbidité qui ont été établis montrent qu'en période hivernale, les sédiments du fond sont très faiblement remis en suspension. Ces faits peuvent être interprétés comme suit :

1° La sédimentation étant très active pendant l'été, le bouchon vaseux s'appauvrit progressivement faute d'apports importants pendant l'étiage.

2° Lorsque les eaux sont très froides, 2 à 5°, l'augmentation de la viscosité tend à engendrer un régime d'écoulement moins turbulent qu'en période estivale pour un même débit fluvial.

3° Par conséquent, pour la même intensité de courant près du fond, les suspensions à forte turbidité qui sont les seules à se décanter pendant les étales sont moins facilement remises en suspension par les eaux froides que par les eaux estivales.

4° Les sédiments fins en voie de consolidation ne sont plus pratiquement érodés et ne fournissent aucun apport notable.

Enfin, la zône de déplacement du bouchon vaseux qui était d'une quarantaine de kilomètres en août 1952 (2) était réduite à une trentaine de kilomètres en janvier 1954. Cette contraction longitudinale du bouchon vaseux en période froide restreint les possibilités d'envasement du port de Nantes, même en marées de fort coefficient.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la théorie ergodique en mécanique quantique.* Note de M. **Raymond Jancel**, présentée par M. Louis de Broglie.

On établit en Mécanique quantique un théorème ergodique en probabilité qui permet de s'affranchir de certaines des hypothèses nécessaires dans les théories antérieures.

La démonstration des théorèmes ergodiques en Mécanique quantique repose généralement sur une convergence en moyenne temporelle; plus précisément, si $A(t) = (A\Psi_t, \Psi_t)$ est la valeur moyenne (au sens quantique) à l'instant t de l'observable $\mathcal{A}$ dans l'état Ψ_t et si $\bar{A}$ représente la moyenne statistique de $\mathcal{A}$ (par exemple sur un ensemble microcanonique) on montre que l'on a

$$\text{Prob}\left\{\overline{(A(t)-\bar{A})^2}^{\,t} > \varepsilon\right\} < \eta, \tag{1}$$

où

$$\overline{(A(t)-\bar{A})^2} = \lim_{T\to\infty} \frac{1}{T}\int_0^T (A(t)-\bar{A})^2\,dt$$

sous les conditions suivantes : non-dégénérescence et absence de fréquences de

(2) L. Berthois, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 106.

résonance pour le spectre de l'hamiltonien et définition convenable d'opérateurs macroscopiques (¹).

Nous nous proposons ici de montrer qu'on peut obtenir un théorème ergodique sous une forme plus simple et moins restrictive sur la nature des systèmes auxquels il s'applique. Nous rappellerons d'abord que la moyenne temporelle de $A(t)$ possède une limite $\overline{A(t)}^{t}$ pour $t \to \infty$ et que cette limite est indépendante des phases initiales si le spectre de l'hamiltonien est non dégénéré.

On a, en effet, en posant

$$(2) \qquad \Psi_t = \sum_{i=1}^{\infty} r_i e^{i\beta_i} \psi_i e^{-\frac{i}{\hbar} E_i t}$$

$$(3) \qquad \lim_{T \to \infty} \frac{1}{T} \int_0^T (A\Psi_t, \Psi_t)\, dt = \lim_{T \to \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \sum_{i,j} r_i r_j e^{i(\beta_i - \beta_j)} (A\psi_i, \psi_j)\, e^{-\frac{i}{\hbar}(E_i - E_j)t}\, dt$$

$$= \sum_{i=1}^{\infty} r_i^2 (A\psi_i, \psi_i),$$

à condition que les $(A\psi_i, \psi_i)$ soient bornés et que la série $\sum_{=1}^{\infty} r_i$ soit convergente. Ce résultat constitue l'analogue quantique du théorème de Birkhoff, l'hypothèse de l'indécomposabilité métrique étant ici remplacée par celle de la non-dégénérescence du spectre de l'hamiltonien.

Ayant ainsi établi l'existence de la limite temporelle $\overline{A(t)}^{t}$, considérons un système isolé dont l'énergie est connue à un intervalle ΔE près. Le spectre du système étant supposé discret, il y aura n états propres dans ΔE et le développement (2) sera limité à n termes. Le système étant supposé non-dégénéré, la répartition microcanonique correspondra à une égale probabilité des divers états propres et, si $\overline{A}^{m}$ désigne la moyenne microcanonique de l'observable $\mathfrak{A}$, on aura

$$(4) \qquad \overline{A}^{m} = \sum_{i=1}^{n} \overline{(r_i^2)}^{m} (A\psi_i, \psi_i) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} (A\psi_i, \psi_i)$$

Pour justifier le remplacement des moyennes temporelles par les moyennes en phase, nous allons établir que

$$(5) \qquad \overline{(\overline{A}^{t} - \overline{A}^{m})^2}^{m} \to 0 \qquad \text{avec } \frac{1}{n}$$

ce qui entraîne en particulier que Prob $\left\{ \left| \overline{A}^{t} - \overline{A}^{m} \right| > \varepsilon \right\} \to 0$ dès que n est

(¹) J. Von Neumann, *Z. Phys.*, 57, 1929, p. 30; W. Pauli et M. Fierz, *Z. Phys.*, 106, 1937, p. 572; G. Ludwig, *Z. Phys.*, 135, 1953, p. 483.

assez grand. On a, en posant $\lambda_i = (A\psi_i, \psi_i)$ et d'après (3) :

$$(6)\qquad \overline{(\overline{\Lambda}^{\prime} - \overline{\Lambda}^{m})^2}^{m} = \sum_{i=1}^{n} \lambda_i^2 \left(\overline{r_i^4}^{m} - \left(\overline{r_i^2}^{m}\right)^2\right) + \sum_{i \neq j} \lambda_i \lambda_j \left(\overline{r_i^2 r_j^2}^{m} - \left(\overline{r_i^2}^{m}\right)\left(\overline{r_j^2}^{m}\right)\right).$$

Les grandeurs r_i^2 étant liées par la relation $\sum_{i=1}^{n} r_i^2 = 1$, nous prendrons, comme loi de probabilité des r_i, la répartition uniforme sur l'hypersphère réelle de rayon 1 à n dimensions. Avec cette hypothèse, on obtient alors :

$$\overline{r_i^4}^{m} - \left(\overline{r_i^2}^{m}\right)^2 = \frac{2(n-1}{n^2(n+2)},$$

$$\overline{r_i^2 r_j^2}^{m} - \left(\overline{r_i^2}^{m}\right)\left(\overline{r_j^2}^{m}\right) = -\frac{2}{n^2(n+2)}.$$

Il s'ensuit que

$$(7)\qquad \overline{(\overline{\Lambda}^{\prime} - \overline{\Lambda}^{m})^2}^{m} = O\left(\frac{1}{n}\right)$$

à condition que les $(A\psi_i, \psi_i)$ soient bornés sur ΔE.
Le nombre n des états propres compris dans l'intervalle ΔE est toujours très grand lorsque le système est constitué d'un grand nombre de composantes. Le résultat (7) sera donc valable pour tous les systèmes macroscopiques, la seule condition étant la non dégénérescence du spectre de l'hamiltonien.

On obtient ainsi un théorème ergodique avec moins d'hypothèses restrictives que dans (1) (absence de fréquences de résonance, définition d'opérateurs macroscopiques) et mettant en évidence le rôle de la loi des grands nombres pour les systèmes macroscopiques.

ÉLECTRONIQUE. — *Une interprétation possible de l'effet de scintillation dans les détecteurs à cristaux.* Note (*) de M. **Nicolas Nifontoff**, transmise par M. Louis Néel.

L'auteur propose une interprétation de l'effet de scintillation dans les détecteurs à cristaux basée sur les fluctuations du courant de génération et de recombinaison à travers la barrière de potentiel. L'accord avec les résultats expérimentaux est bon.

J'ai donné (1), (2) les résultats de mesures relatives aux variations simultanées d'effet de scintillation et de résistance de détecteurs à cristaux en fonction du courant continu I qui les traverse. Les mécanismes habituellement

---

(*) Séance du 18 avril 1955.

(1) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1117.

(2) *Onde électrique*, 33, 1953, p. 58.

proposés pour l'effet de scintillation ne semblent pas rendre compte de ces résultats expérimentaux.

M'inspirant des travaux de Montgomery et Shockley ([3]) sur le bruit dans les filaments homogènes de Ge, j'ai pu expliquer les résultats expérimentaux en attribuant l'effet de scintillation dans un détecteur à cristal aux fluctuations du courant de génération et de recombinaison, de trous et d'électrons, à travers la barrière de contact. J'ai étudié ce courant dans une Note antérieure ([4]). Les relations exprimant les courants d'électrons et de trous, entre pièges et bandes permises, donnent, compte tenu des figures 1 et 2 de la Note précédente ([4]), le courant de génération et de recombinaison relatif aux pièges voisins du point neutre P (et supposés confondus avec lui). On a

$$(1)\qquad i = \mathrm{B}\beta(\theta)\, e^{-\frac{\xi'}{k\mathrm{T}}}\left[e^{\frac{\mathrm{V}}{2k\mathrm{T}}} - 1\right] \quad \text{sens direct (recombinaison),}$$

$$(2)\qquad i = \mathrm{B}\beta(\theta)\, e^{-\frac{\xi'}{k\mathrm{T}}}\left[1 - e^{-\frac{\mathrm{V}}{2k\mathrm{T}}}\right] \quad \text{sens inverse (génération).}$$

où i et V sont les valeurs absolues du courant et de la tension, B est une constante et $\beta(\theta)$ une fonction aléatoire représentant le nombre de pièges actifs au voisinage de P, à un instant θ. Chaque piège exerce sur les électrons et les trous, se trouvant à proximité, une force d'attraction qui provoque autour du piège une déformation des niveaux énergétiques, analogue à celle que produirait une force image. La figure 1 montre qu'on a $\xi' < \Delta E/2$. Comme pour la hauteur effective ξ de la barrière de contact, ξ' pourra aussi être réduit sous l'effet d'un fort champ inverse appliqué (effet Schottky).

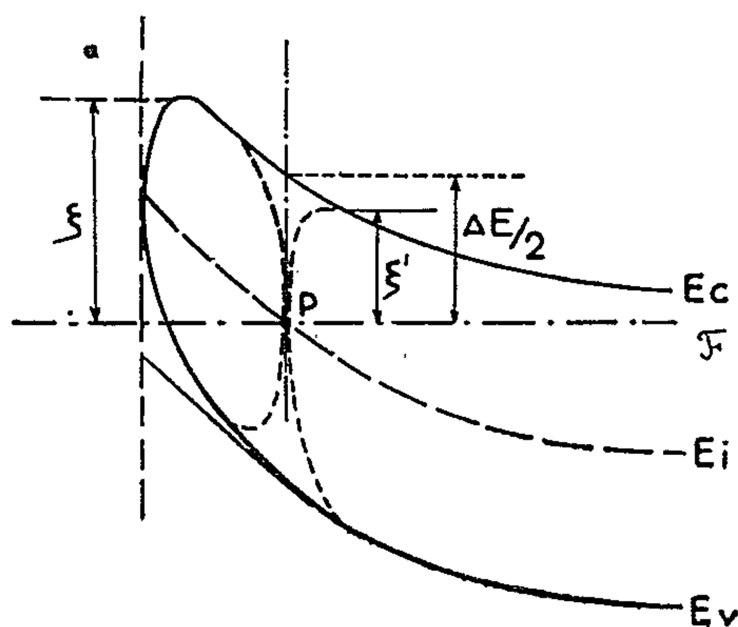


Fig. 1.

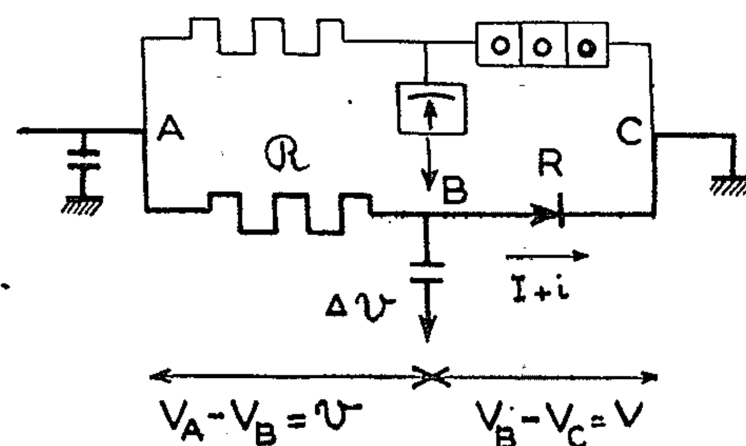


Fig. 2.

Calculons les fluctuations de potentiel dues à i quand on place le détecteur dans le montage expérimental que j'ai utilisé ([2]). Considérons la branche du

([3]) W. Shockley, *Electrons and holes in semiconductors* (Van Nostrand, 1950); H. C. Montgomery, *Bell. Syst. Tech. J.*, 31, 1952, p. 950.

([4]) N. Nifontoff, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1634.

pont de Wheatstone (*fig.* 2) comprenant le détecteur et une résistance constante $\mathcal{R}$ de même ordre de grandeur. Une d. d. p. continue et constante $V_A - V_C$ est appliquée à cette branche et l'on étudie les fluctuations de potentiel $\Delta\mathcal{V}$ produites par le détecteur en B. Tous calculs faits, R_d étant la résistance dynamique dV/dI du détecteur, on a

$$(3)\qquad \Delta\mathcal{V} = \frac{R_d\mathcal{R}}{R_d + \mathcal{R}}\,\frac{i}{\beta(0)}\,\Delta_\beta.$$

Pour exprimer mes résultats expérimentaux, j'avais utilisé une densité spectrale de bruit $\overline{e_\nu^2}$ calculée comme si $\overline{e_\nu^2}$ correspondait à une f. e. m. de fluctuations $e(t)$ localisée dans le cristal :

$$(4)\qquad \overline{e_\nu^2} = \left[\frac{\mathcal{R} + R_d}{\mathcal{R}}\right]^2 \overline{(\Delta\mathcal{V})_\nu^2}$$

d'où, en mettant en évidence le facteur I^2 (I étant le courant thermoélectronique habituel à travers le détecteur), on a

$$(5)\qquad \overline{e_\nu^2} = \left[\frac{\overline{(\Delta_\beta)_\nu^2}}{\overline{\beta^2}}\right] I^2 \frac{R_d^2 \overline{i^2}}{I^2},$$

$$(6)\qquad y \log \overline{e_\nu^2} - 2\log I = \log\left(\frac{R_d^2 \overline{i^2}}{I^2}\right) + \text{const.}$$

Sens direct. — La courbe $y/3 = f(\log I)$ définie par (6) coïncide parfaitement avec la courbe $y/3$ expérimentale et, pour I assez grand, on vérifie que $\overline{i^2}/I^2 \# R_d$ d'où $y = \log R_d^3 + \text{const.}$

Sens inverse. — *Pour les* I *assez petits* (partie montante des courbes), on a encore une très bonne superposition des courbes $y/3$ théorique et expérimentale. *Pour les* I *grands* (partie descendante des courbes), $\overline{i^2}/I^2$ se réduit à $\exp[(\xi - \xi')/kT]$. Si ξ et ξ' varient de la même façon avec I, ce rapport sera constant et nous aurons $y = \log R_d^2 + \text{const.}$, en assez bon accord avec l'expérience qui donne $y/k = \log R_d + \text{const.}$ avec $2 \leqq k < 3$.

OPTIQUE. — *Relation entre le coefficient d'absorption et la variation de l'angle de Brewster pour des lames minces formées par un corps absorbant.* Note de MM. **Renaud Rinaldi** et **Pierre Dubouloz**, présentée par M. Jean Cabannes.

Des expériences précédentes (1) nous ont permis de montrer que les couches monomoléculaires d'hémine, déposées sur un support donnant lieu à réflexion vitreuse, faisaient varier l'angle de Brewster d'une valeur *di* parfaitement mesurable.

(1) P. Dubouloz et R. Rinaldi, *Revue d'Optique*, 33, 1954, p. 630-641.

Nous avions alors pensé qu'une relation simple pouvait exister entre la valeur de *di* et le coefficient d'absorption A de l'hémine.

Afin de préciser cette relation nous avons procédé à de nouvelles mesures pour lesquelles nous avons utilisé des couches monomoléculaires plus homogènes et jalonné le spectre par un plus grand nombre de points.

A cet effet ayant constaté que nos couches précédentes étaient vraisemblablement lacunaires (2), nous avons délimité les lames formées sur l'eau en déposant à l'intérieur de boucles de fil de soie paraffinée la quantité d'hémine nécessaire à la formation de la couche monomoléculaire.

Une seconde série de lames a également été préparée en comprimant les couches ainsi cerclées à l'aide d'acide oléique déposé sur la surface de l'eau en dehors de la boucle.

Ces différentes couches étant par la suite recueillies sur un étalon de quartz, nous avons déterminé les valeurs de *di* pour huit longueurs d'onde allant de 3 700 à 6 900 Å, et cela pour les deux séries de lames, comprimées et non comprimées, comportant d'une à quatre couches monomoléculaires superposées.

Il nous a paru suggestif de représenter les résultats obtenus :

— soit en donnant *di*, en fonction des longueurs d'onde, pour les lames mono, bi, tri et tétramoléculaires (*fig.* 1);

— soit en traçant *di* et A en fonction des longueurs d'onde de façon telle que les échelles choisies pour A et les *di* fassent concider toutes les courbes pour 4 000 Å (*fig.* 2).

Les résultats étant sensiblement les mêmes pour les deux types de couches nous n'avons représenté que ceux qui sont relatifs aux couches comprimées.

Les courbes ci-dessus nous permettent de conclure qu'il paraît y avoir, en première approximation, proportionnalité entre la variation *di* de l'angle de Brewster et le coefficient d'absorption de la couche. Ceci reste vrai que la couche soit comprimée ou non, que la lame soit mono ou plurimoléculaire.

Le maximum de la courbe d'absorption ne coïncide pas exactement avec celui des *di*. Mais des mesures d'absorption faites sur des lames d'épaisseurs croissantes montrent une légère variation de ce maximum, de l'ordre de 100 Å, ce qui rend toute comparaison précise actuellement difficile. La courbe que nous donnons est celle relative à une lame formée de 12 couches.

Outre leur intérêt théorique, ces résultats permettent d'espérer qu'il sera possible d'établir une technique propre à la détermination des spectres

---

(2) R. RINALDI, *Comptes rendus*, 240, 1954, p. 61.

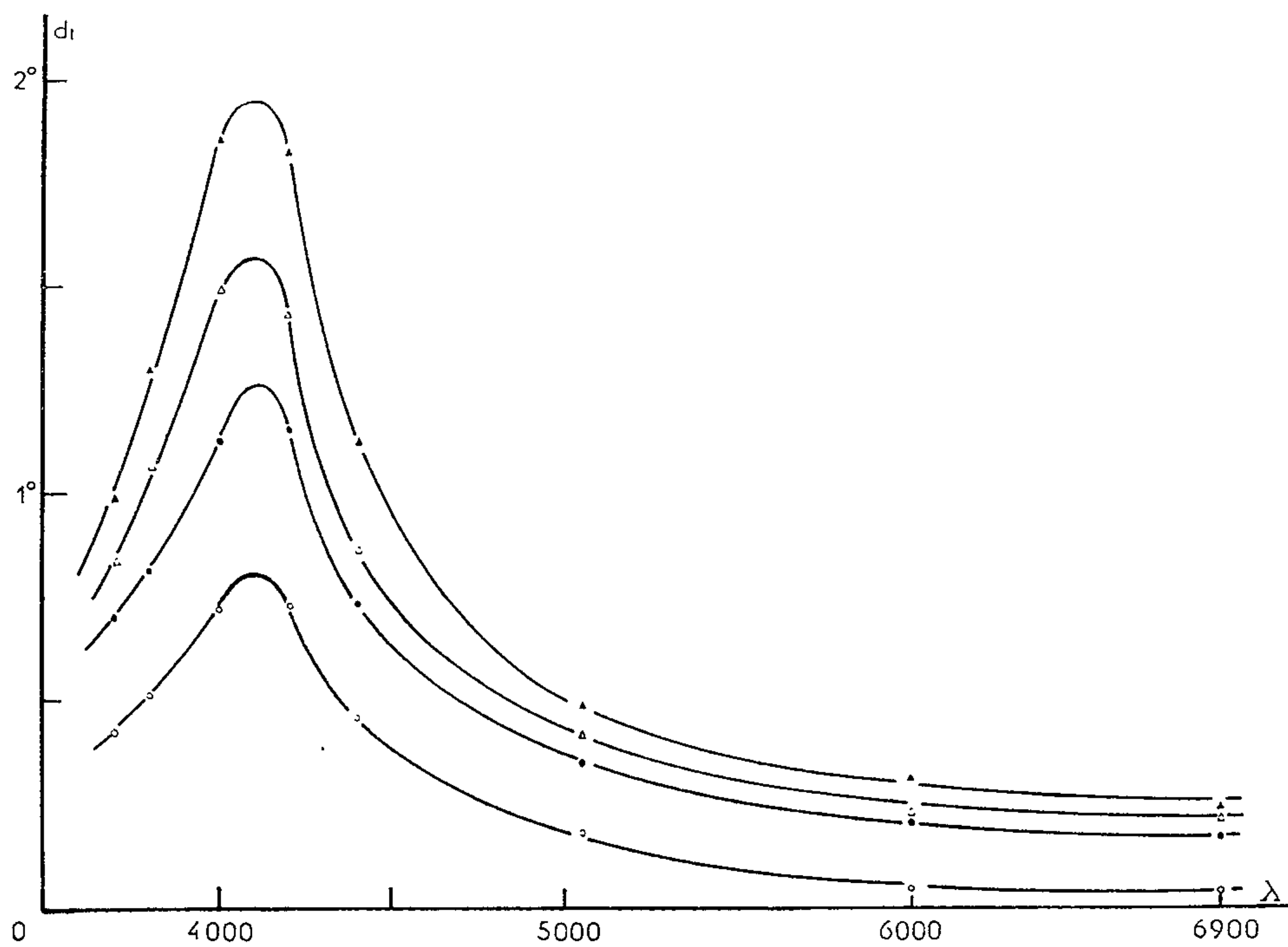


Fig. 1. — *di* en fonction des longueurs d'onde pour les lames compr
(mono ○, bi ●, tri △ et tétramoléculaires ▲).

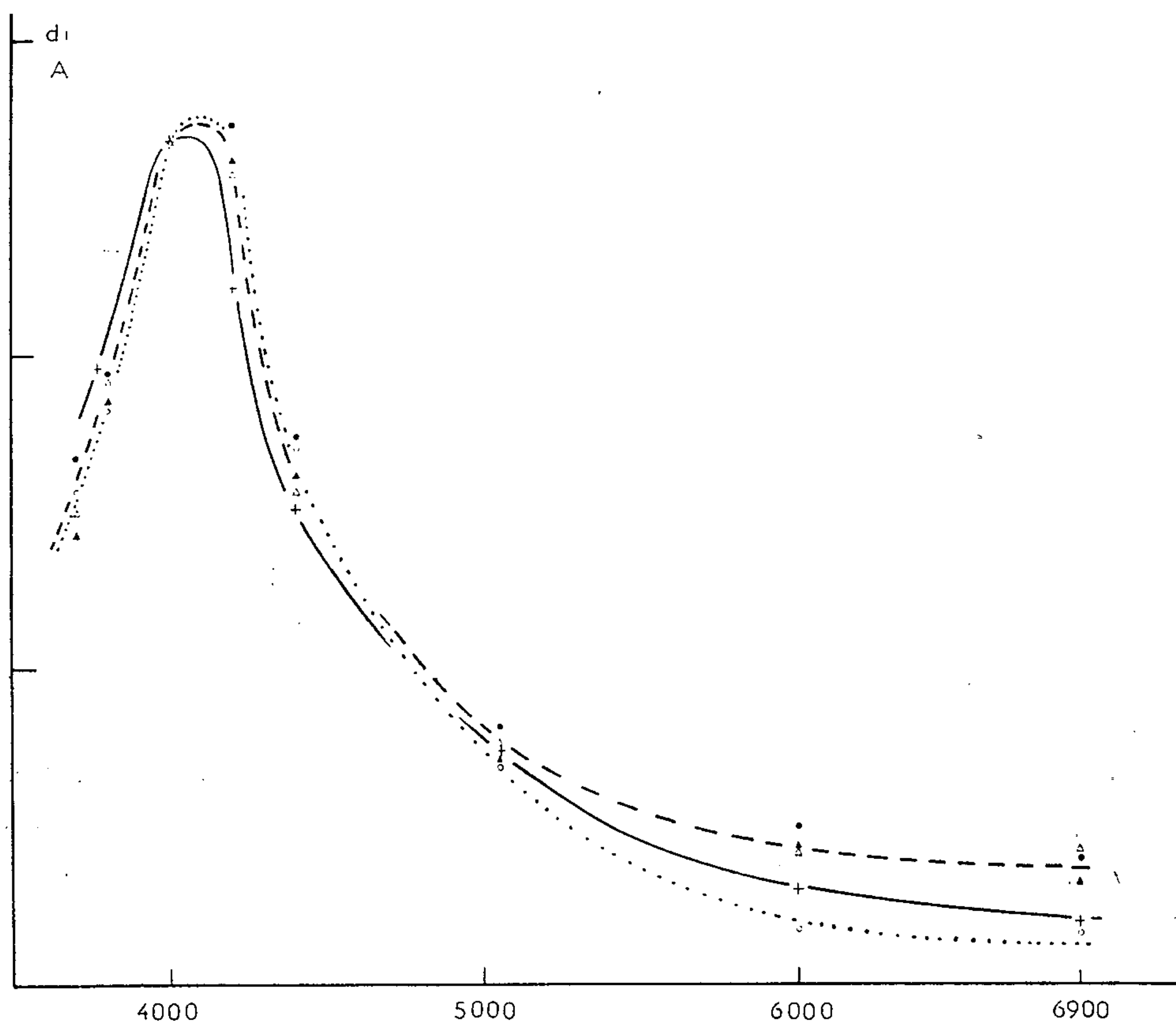


Fig. 2. — *di* et A en fonction de la longueur d'onde pour les couches comprimées (ordonnées arbitraires).
A————
○ couche monomoléculaire.......
●, △, ▲, couches bi, tri et tétramoléculaires —————

d'absorption des couches superficielles. Cette technique ne prendra d'ailleurs toute sa valeur que si, comme on peut le penser, elle peut être étendue au domaine ultraviolet.

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Étude infrarouge sur l'eau dans le cristal* SO_4Li_2, H_2O. Note de M[lle] **Élisabeth Drouard**, présentée par M. Jean Cabannes.

Les résultats fournis par l'infrarouge permettent de calculer les directions des liaisons OH avec une marge d'incertitude assez grande. Une hypothèse vraisemblable sur la position de la molécule d'eau se trouve en accord assez satisfaisant avec ces résultats; cette hypothèse est en désaccord partiel avec les résultats fournis par la résonance magnétique nucléaire.

Le cristal étant monoclinique, on peut assez simplement chercher à placer les molécules d'eau en étudiant le spectre d'absorption infrarouge. Le seul élément de symétrie est un axe binaire hélicoidal, les directions des maxima d'absorption dans un plan perpendiculaire à l'axe binaire donnent ainsi directement les projections sur ce plan des directions des moments électriques.

On a donc taillé trois lames parallèles à l'axe binaire, à 60° les unes des autres. Les lames ont une épaisseur un peu supérieure à 1/100[e] de millimètre. Chaque lame était placée perpendiculairement au faisceau horizontal, l'axe binaire étant vertical et elle pouvait tourner de 32° à droite et à gauche de sa position initiale.

On trouve cinq bandes correspondant de façon satisfaisante aux raies Raman trouvées par M[me] Vassas-Dubuisson [1].

Infrarouge...	~ 3200 (f)	~ 3300 (tf)	3440–3490 (tF)	3525–3545 (F)	3600–3620 (m)
Raman.......	3210	3320	3450	3535	3620

M[me] Vassas-Dubuisson trouve que la raie 3 450 cm^{-1} se décompose en une raie A à 3 442 cm^{-1} et une raie B à 3 459 cm^{-1} et on ne trouve pas de bande parallèlement à l'axe binaire de nombre d'onde inférieur à ce qu'on trouve perpendiculairement à l'axe. Pour expliquer ce désaccord, il faut supposer que la bande est bien moins intense parallèlement à l'axe binaire.

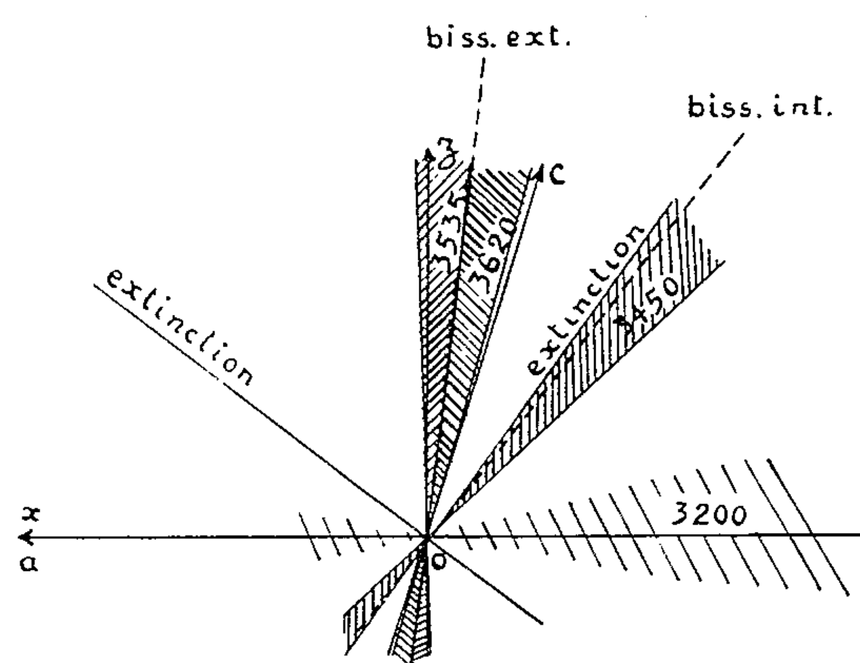
Les maxima d'absorption sont relevés dans les directions données par la figure.

D'après M[me] Vassas-Dubuisson, la raie symétrique ν_1 serait 3 450 cm^{-1} et la raie antisymétrique ν_3 3 535 ou 3 620 cm^{-1}. La vibration ν_1 a un moment résultant parallèle à la bissectrice intérieure et la vibration ν_3 a un moment résultant parallèle à la bissectrice extérieure de la molécule d'eau. Les paramètres directeurs de la bissectrice intérieure sont en première approximation

---

[1] *J. Chim. Phys. Physicochim. Biol.*, 50, 1953, p. 98-103.

($x_1 = -1$; y_1 petit; $z_1 = 1$). Ceux de la bissectrice extérieure sont ($x_2 = -3{,}2$; y_2 grand; $z_2 = 10$) si l'on prend la position extrême de la raie 3 610 et ($x_3 = 1$; y_3 grand; $z_3 = 20$) si l'on prend la position extrême de la raie 3 535. Les deux bissectrices étant perpendiculaires, si l'on prend arbitrairement $|y_1| = 1/2$, on peut calculer y_2 et y_3.



On a ainsi quatre cas possibles. Dans chaque cas, on peut calculer les directions des OH en supposant l'angle $\widehat{HOH} = 109°$. On obtient ainsi les valeurs suivantes des cosinus directeurs.

Premier cas.				*Deuxième cas.*			
B. int.	B. ext.	1er OH.	2e OH.	B. int.	B. ext.	1er OH.	2e OH.
−0,667	−0,113	−0,479	−0,295	−0,667	0,023	−0,368	−0,406
−0,333	0,929	0,562	−0,950	−0,333	0,885	0,526	−0,914
0,667	0,352	0,674	0,100	0,667	0,446	0,772	0,002

Les troisième et quatrième cas se déduisent des deux premiers en changeant les signes des cosinus suivant Oy.

La structure aux rayons X avait été étudiée par Ziegler ([2]). Elle a été reprise récemment par Larson et Helmholz ([3]) qui donnent, pour l'eau, une hypothèse en accord avec les résultats obtenus par Soutif et Ayant ([4]) au moyen de la résonance magnétique nucléaire, mais conduisant à un angle excessif de 148°. Mais dans cette nouvelle structure, on peut faire une remarque : les directions joignant l'oxygène de l'eau à l'oxygène le plus proche d'une part et au lithium le plus proche d'autre part, font entre elles un angle de 111°. On peut donc supposer que l'un des hydrogènes de l'eau se dirige vers l'oxygène le plus proche et que l'autre est situé dans l'une des deux directions faisant un angle

---

([2]) *Z. Kristallogr.*, (A), **89**, 1934, p. 456-461.
([3]) *J. Chem.*, U. S. A., **22**, 1954, n° **12**, p. 2049-2050.
([4]) *Colloques C. N. R. S.*, n° **53**.

de 109° avec les deux premières. On peut dans les deux cas calculer les cosinus directeurs des bissectrices intérieure et extérieure.

Premier cas.				*Deuxième cas.*			
1er OH.	2e OH.	B. int.	B. ext.	1er OH.	2e OH.	B. int.	B. ext.
−0,371	−0,332	−0,608	−0,024	−0,371	−0,305	−0,588	−0,041
0,691	−0,899	−0,180	0,979	0,691	0,180	0,757	0,314
0,610	0,285	0,774	0,200	0,610	−0,935	−0,283	0,949

En comparant avec les résultats trouvés directement par l'infrarouge, on constate une assez bonne correspondance entre le premier cas ci-dessus et les premier et deuxième cas de l'infrarouge. En projection sur le plan a, c, la bissectrice intérieure tombe dans le domaine prévu et la bissectrice extérieure tombe à la limite de séparation des deux domaines prévus pour les bandes 3535 et 3620 cm^{-1}, ce qui est satisfaisant au point de vue orientation, mais ne permet pas de lever l'indétermination pour l'attribution de la bande antisymétrique (voir *figure*).

Bien que cette hypothèse soit en désaccord avec l'orientation donnée par Soutif et Ayant, on peut remarquer qu'on retrouve au moins l'un de leurs résultats, car la bissectrice extérieure et donc vraisemblablement la ligne H—H sont sensiblement perpendiculaires à l'axe a. Mais l'angle de H—H avec b est inférieur à 45°.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Structure des bandes de déformation du dichlorodifluorométhane vers 447 cm^{-1}*. Note de M. **Armand Hadni**, présentée par M. Jean Cabannes.

La structure fine du spectre du dichlorodifluorométhane gazeux, obtenue avec un spectromètre à réseau, nous a permis de déterminer trois fréquences fondamentales : $\nu_4 = 454,2$ cm^{-1}, $\nu_7 = 436,9$ cm^{-1} ; $\nu_9 = 447,4$ cm^{-1}, d'interpréter la bande à 472 cm^{-1} par la transition $\nu_6(b_1) - \nu_4(a_1)$ et d'expliquer la forme de la bande ν_7 par un effet isotopique.

Le spectre du dichlorodifluorométhane très étudié ces dernières années (1), présente une région complexe entre 420 et 480 cm^{-1}. Nous l'avons enregistré, en absorption, avec une résolution de 0,7 cm^{-1} (2) (*fig.* 1). Le tableau ci-après résume ces résultats.

(1) E. K. Plyler et W. S. Benedict, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 47, 1951, p. 202; Claassen, *J. Chem. Phys.*, 22, 1954, p. 50; J. M. Dowling, *J. Chem. Phys.*, 22, 1954, p. 1788.

(2) A. Hadni, *Revue d'Optique*, 33, 1954, p. 576.

Raman (liq.).	I. R. (Gaz).	Raman (Gaz).	Nos résultats.	
433 cm⁻¹	437 cm⁻¹	433 cm⁻¹	436,9 cm⁻¹	$= \nu_7$
–	446	446	447,4	$= \nu_9$
–	–	–	452,6	$\} = \nu_4$
455	–	457,5	455,9	
–	–	–	463	
–	473	473	472 $= \nu_6 - \nu_4$	

Suivant Plyler ([1]), le spectre proviendrait de trois fréquences de déformation : $\nu_4(\delta_{F.s})$ de symétrie A_1 ; ν_7 et $\nu_9(\delta_{FCl})$ de symétrie B_1 et B_2. Les auteurs s'accordent sur la détermination $\nu_7 \neq 437\ cm^{-1}$, mais une meilleure résolution est souhaitée pour fixer les deux autres fréquences.

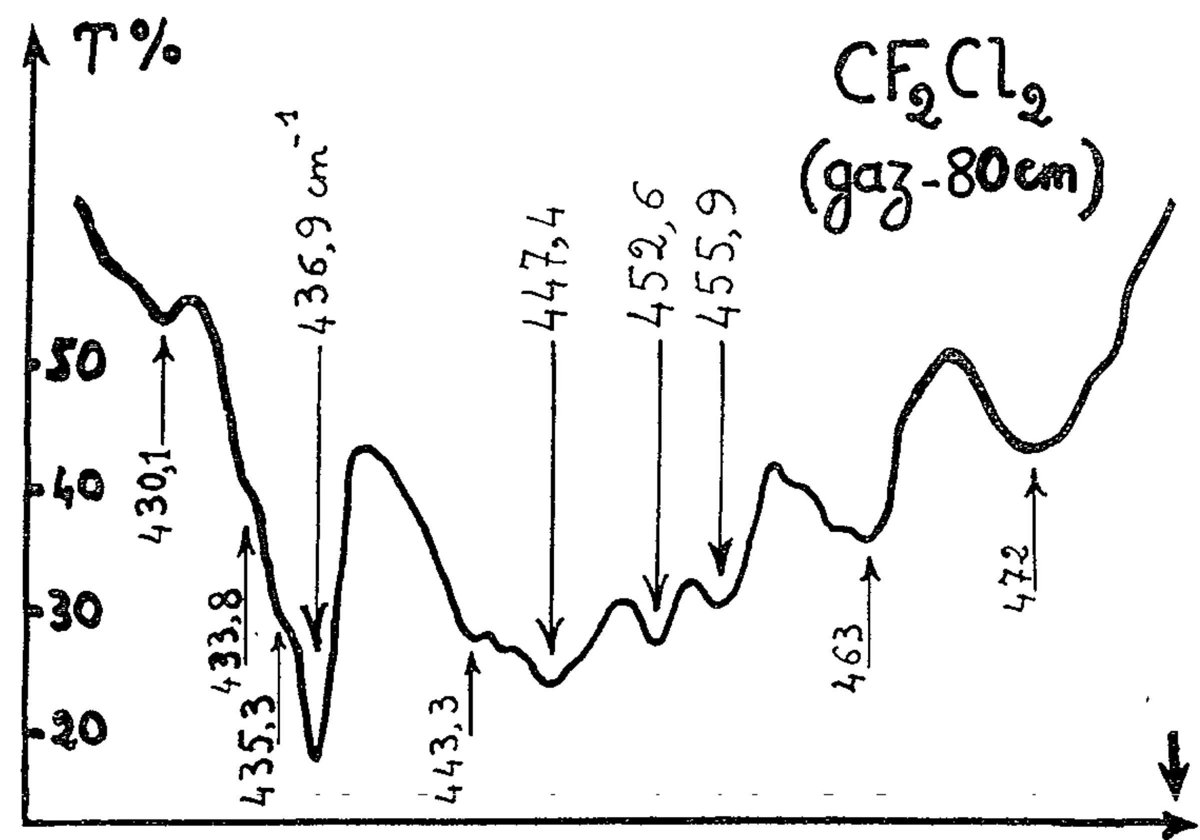


Fig. 1.

A l'aide des données de la diffraction électronique, nous avons représenté la molécule avec son centre de gravité G et ses axes principaux d'inertie (*fig.* 2).

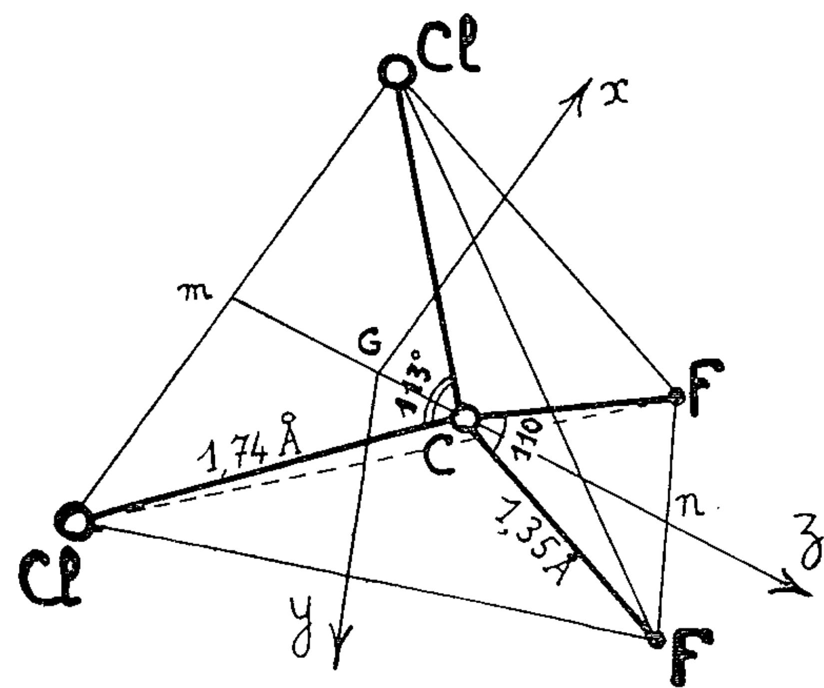


Fig. 2.

Nous avons calculé une valeur approchée des moments d'inertie correspondants : $I_x = 201$; $I_y = 371$; $I_z = 323.10^{-40}$ g.cm². Les paramètres (³) de l'ellipsoïde central d'inertie qui en résultent : $S = -0,66$; $\rho = 0,74$, sont assez voisins de ceux ($S = -1/2$; $\rho = 3/4$) pour lesquels la forme des enveloppes des trois types de bandes est connue. En se reportant au mémoire de Badger, on voit que toute bande d'absorption s'accompagnant d'une variation de moment dipolaire parallèle : 1° à Gy, donne une branche Q aiguë ; 2° à Gz, un doublet dont les composantes sont séparées par cinq ou six nombres d'onde, accompagné de branches P et R, distantes d'environ 18 cm⁻¹ ; 3° à Gx, trois branches P, Q, R.

Or, ν_4 s'accompagne d'une variation du moment dipolaire parallèle à l'axe de symétrie Gz. Il semble qu'on puisse lui attribuer le doublet 452,6 ; 455,9 cm⁻¹, ce qui fixerait son centre à $\nu_4 = 454,2$ cm⁻¹.

Les deux autres vibrations, de symétries B_1 et B_2, produisent une variation parallèle aux deux autres axes. Il est d'usage d'associer B_1 et Gy ; ν_7 correspond donc à la raie aiguë à 436,9 cm⁻¹. Les points d'inflexion qui la précèdent à 435,3 et 433,8 cm⁻¹ semblent être dus aux molécules isotopiques plus lourdes, respectivement $CF_2Cl^{35}Cl^{37}$ et $CF_2Cl_2^{37}$ qui entrent dans la composition du gaz dans les proportions de 36,5 et 5,8 %. Nous décrirons prochainement un effet isotopique analogue affectant la bande ν_2 du fréon 11, située vers 536 cm⁻¹.

ν_9, de symétrie B_2, produit une modification de moment dipolaire parallèle à Gx et s'accompagne d'une bande à trois branches. Si l'on veut choisir pour son centre une bande commune aux spectres infrarouge et Raman du gaz, on a le choix entre $\nu_9 = 447,4$ cm⁻¹ ou $\nu_9 = 472$ cm⁻¹. Si l'on supposait le centre de la bande à 472 cm⁻¹, l'absorption que nous avons trouvée à 463 cm⁻¹ s'interpréterait comme branche P, mais il manquerait la branche R. En le situant au contraire à 447,4 cm⁻¹, où l'absorption est d'ailleurs plus intense, les branches P et R se trouvent reportées dans des régions d'absorbtion. La bande à 463 cm⁻¹, absente du spectre Raman, appartiendrait à la branche R de ν_4 et la bande à 472 cm⁻¹, formée d'une seule branche et commune aux spectres d'absorbtion et de diffusion, s'interpréterait par une bande de différence de symétrie B_1 : $\nu_6(b_1) - \nu_1(a_1) = 468$ cm⁻¹. L'écart avec le nombre d'onde observé est inférieur à l'erreur sur $\nu_6 = 922$ cm⁻¹ (¹).

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur la réaction* $Ne^{20}(d, p)Ne^{21}$. Note (*) de MM. **Serge Gorodetzky**, **Théo Muller** et **Marcel Port**, présentée par M. Louis de Broglie.

La réaction $Ne^{20}(d, p)Ne^{21}$ a été étudiée par différents auteurs à diffé-

(³) R. M. Badger et L. R. Zumwalt, *J. Chem. Phys.*, 6, 1938, p. 711.

(*) Séance du 21 mars 1955.

rents points de vue ([1]), ([2]), ([3]). Nous avons bombardé le Ne^{20} avec des deutons relativement peu énergiques, soit entre 750 et 1200 keV. La difficulté principale rencontrée ici provient de ce que la section efficace est relativement faible du fait de la barrière de Coulomb. De plus la cible utilisée était une cible gazeuse, par conséquent mince si on l'exprime en kiloélectronvolts. Elle avait une épaisseur de l'ordre de 13 keV.

La cible est constituée de la manière suivante (*fig.* 1) :

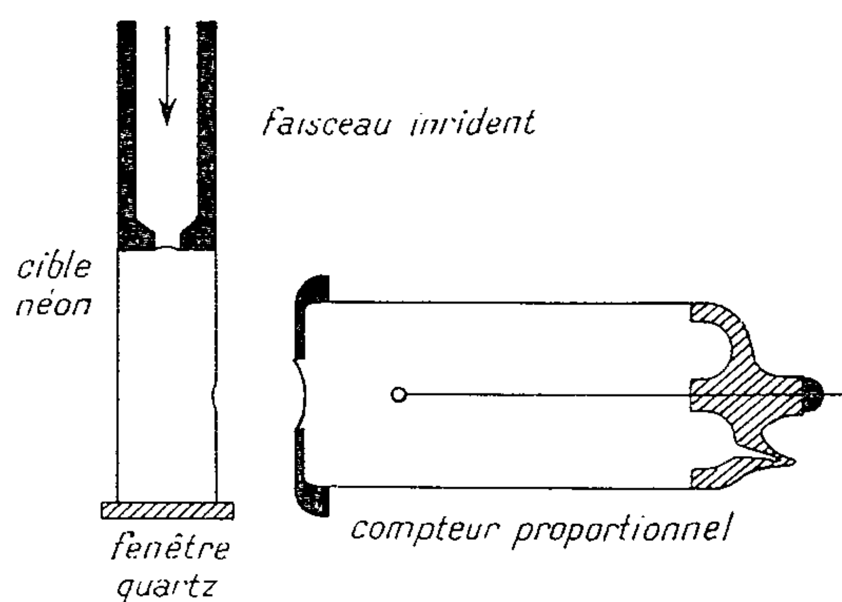


Fig. 1. — Cible gazeuse et compteur proportionnel.

Le Ne est maintenu dans un tube en aluminium terminé à la partie inférieure par une fenêtre en quartz permettant de centrer le faisceau dont le diamètre est de 1 mm. Les rayonnements secondaires dus à l'impact du faisceau sur le quartz ne sont pas vus par le compteur. Un trou latéral de 3 mm de diamètre est couvert d'une feuille d'aluminium de 1,52 mg/cm². La pression du Ne peut être mesurée à chaque instant. Le compteur est un compteur proportionnel du type cloche. Il est rempli du mélange habituel argon-alcool à la pression de 9 cm d'Hg. La fenêtre d'entrée est une feuille de mica équivalente à environ 1,7 cm d'air. On l'utilise dans la région proportionnelle de manière à ne détecter les protons que lorsque le maximum de la courbe de Bragg est dans la région utile du compteur. Ce compteur est fabriqué au laboratoire et donne toute satisfaction.

On obtient ainsi pour chaque énergie de deutons bombardants utilisés une courbe de protons de désintégration en fonction de leur énergie. On a représenté sur la figure les courbes correspondant à l'énergie des deutons incidents de 0,83 et 1,16 MeV (*fig.* 2 *a* et 2 *b*).

On retrouve ainsi une allure de courbe analogue à celle qui a été donnée par différents auteurs à des énergies plus élevées. Les différents pics corres-

([1]) F. A. AJZENBERG et T. LAURITSEN, *Rev. Mod. Phys.*, 24, 1952, p. 321.

([2]) MIDDLETON et TAI, *Proc. Phys. Soc.*, 65, 1952, p. 752.

([3]) K. AHNLUND, *Ark. för Fys.*, 7, n° 14, 1954, p. 155.

pondent aux niveaux du noyau résiduel Ne^{21}. On aperçoit quatre niveaux connus y compris l'état fondamental et l'on devine aussi le cinquième, soit celui de 3,73 MeV.

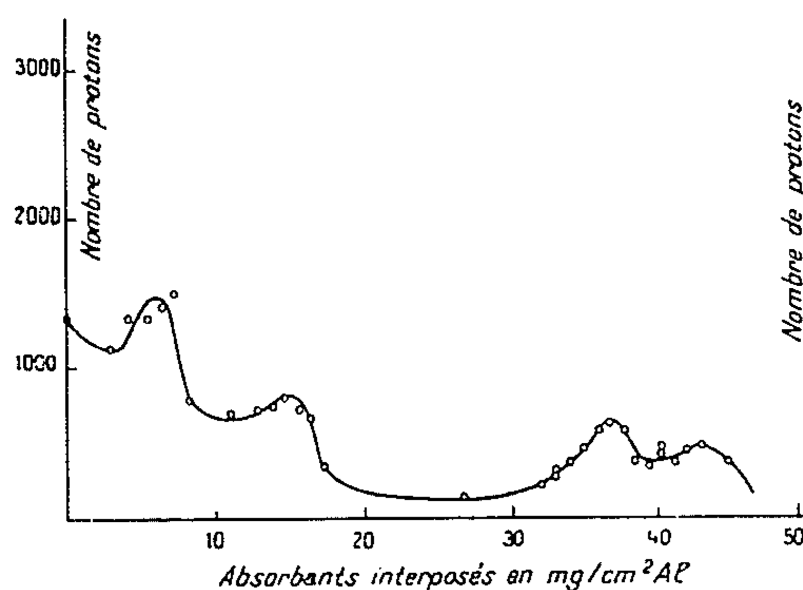


Fig. 2. *a*

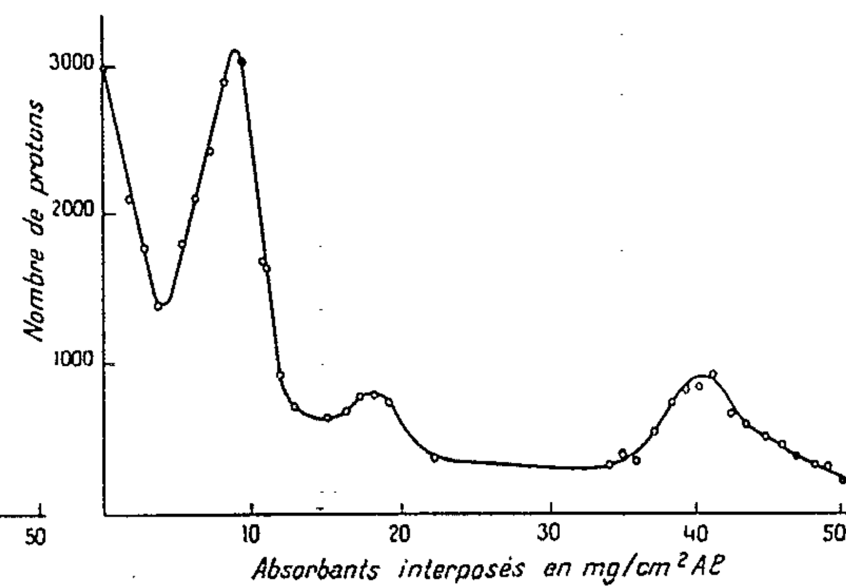


Fig. 2. *b*

Fig. 2 *a*. — Courbe d'absorption des protons. Énergie des deutons incidents : 0,83 MeV.
Fig. 2 *b*. — Courbe d'absorption des protons. Énergie des deutons incidents : 1,16 MeV.

On a étudié les courbes d'excitation des protons concernant à la fois le groupe fondamental et le premier niveau excité (*fig.* 3).

On observe que la courbe passe par un maximum ce qui indique un niveau de résonance pour le noyau intermédiaire Na_{11}^{22}. Ce niveau de

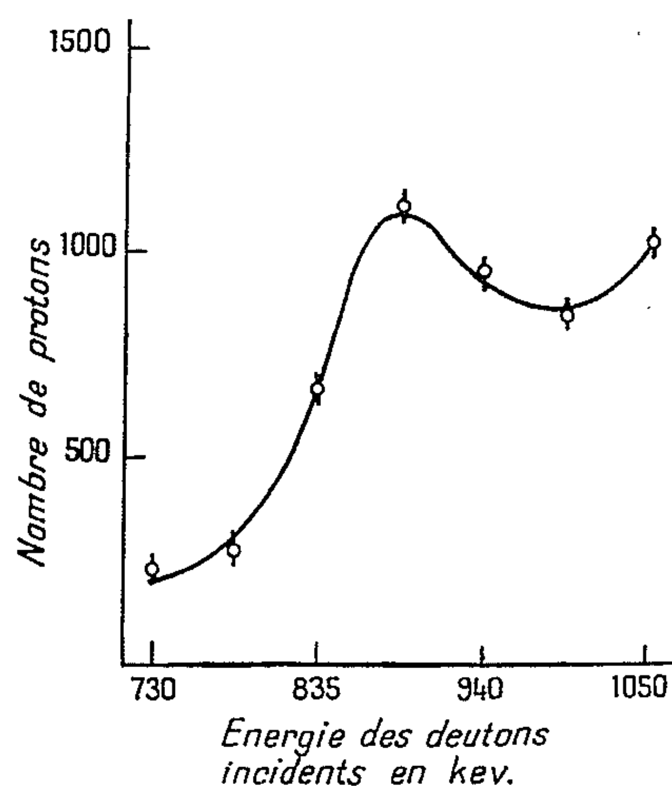


Fig. 3. — Courbe de résonance.

résonance se place aux environs de 12 MeV. Des études sont en cours pour préciser ce phénomène.

Dans les expériences avec une cible gazeuse il importe de prendre garde aux effets parasites dus à ce que le faisceau peut toucher de la matière

solide. On a soigneusement étudié les phénomènes, d'une part lorsque le Ne remplit la cible et d'autre part en l'absence de Ne. On a ainsi une mesure de l'effet parasite. Nous avons pu nous placer dans des conditions où l'effet parasite était faible.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur le classement, suivant le degré de polymérisation, des macromolécules d'un haut polymère, par la méthode « en triangle ».* Note de Mme **Anne-Marie Meffroy-Biget**, présentée par M. Jacques Duclaux.

La méthode de fractionnement des hauts polymères, dite « en triangle », permet, grâce au regroupement des fractions, d'obtenir une gamme d'échantillons à haut degré d'homogénéité et de tracer une courbe intégrale de répartition très proche de la réalité.

D'un principe analogue à celui des techniques de précipitation fractionnée utilisées en Chimie minérale, la méthode « en triangle » (1), doit son efficacité au mode de regroupement des fractions proposé par G. Champetier (2). En fait, cela n'est vrai qu'après un certain nombre de tours de fractionnement. L'étalement en un petit nombre de fractions (*fig.* 1) permet en outre de satis-

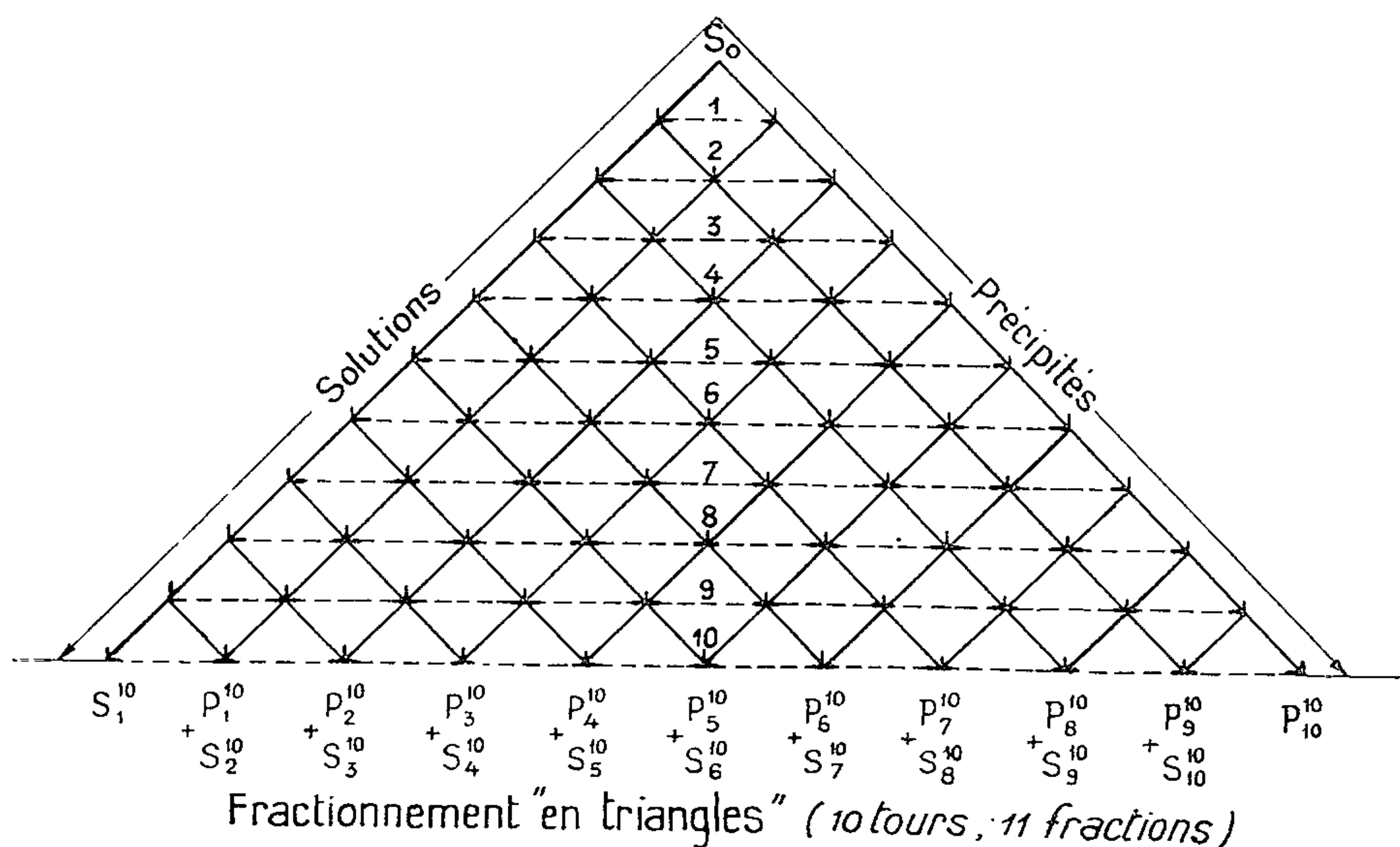


Fig. 1.

faire aux considérations thermodynamiques envisagées par plusieurs auteurs (3), (4). Les fractions ont été identifiées par leur viscosité intrinsèque.

(1) Meffroy-Biget, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1954, p. 458.
(2) Communication privée, novembre 1948.
(3) Vall Goffrey, *J. Polym. Sc.*, 4, 1949, p. 483-513.
(4) E. V. Sayre, *J. Polym. Sc.*, 10, 1953, p. 175-183.

Les poids moléculaires restant relativement bas ($[\eta] \leqq 1,5$) les corrections apportées ([5]), pour rendre les résultats comparables entre eux, demeurent faibles ([6]).

Nous avons observé, en appliquant au même système (nitrocellulose à 11,6 % d'azote-acétone-eau) la méthode de précipitation fractionnée « habituelle » dite « différentielle », l'existence d'une courbe intégrale de répartition en S à tangente très redressée; les fractions centrales se recouvrent, par suite de leur viscosité intrinsèque très voisine, et laissent croire à l'existence d'une substance très homogène en poids moléculaire; tandis que par la méthode « en triangle » le classement est suffisant pour déceler, après quatre tours de fractionnement, la présence d'un mélange; ce résultat s'affirme après six tours ([7]).

En opérant avec des quantités importantes de substance macromoléculaire (70 g de nitrocellulose) contrairement aux prévisions théoriques de R. L Scott ([8]) dans la zone centrale (P_2^6 à S_5^6) solutions et précipités destinés à être rassemblés, ont des viscosités intrinsèques très différentes. Ainsi les fractions de cœur demeurent très hétérogènes en poids moléculaires. Sur de telles quantités de substance, il est nécessaire d'effectuer au moins dix tours de fractionnement.

Si le classement est sur le point de s'achever, les fractions non regroupées (20 après 10 tours) ou regroupées (11 après 10 tours) doivent se présenter, dans la marche du fractionnement, par ordre de viscosité croissante : ainsi $[\eta]$ de $P_3^{10} \leqq [\eta]$ de $S_4^{10} \leqq [\eta]$ de P_4^{10}, etc. (*fig.* 1). C'est effectivement ce que nous observons pour 60 % du produit de départ (fractions de queue : de S_1^{10} à S_5^{10} et de tête de P_8^{10} à P_{10}^{10}). En ce qui concerne les fractions centrales (de P_5^{10} à S_8^{10}), l'écart viscosimétrique entre solution et précipité destinés à être rassemblés est inversé mais demeure très faible. Dans cette zone l'ordre de classement par viscosité croissante est le suivant : S_6^{10}, P_5^{10}, S_7^{10}, P_6^{10}, etc; pour les fractions regroupées, l'ordre n'est pas modifié car ($P_5^{10} + S_6^{10}$), ($P_6^{10} + S_7^{10}$) est identique à ($S_6^{10} + P_5^{10}$), ($S_7^{10} + P_6^{10}$) (*fig.* 1). A ce stade (55 précipitations et 45 regroupements), nous sommes en possession d'échantillons à haut degré d'homogénéité moléculaire, permettant de tracer une courbe de distribution très proche de la courbe réelle. Soulignons que pour mettre en évidence le large domaine d'application de la méthode « en triangle », nous nous sommes placés dans le cas particulièrement défavorable d'une substance fortement polaire et de poids moléculaire moyen relativement bas ($[\eta]$ initial $= 0,53$).

La précipitation fractionnée permet donc bien de séparer des macromolécules

---

([5]) E. H. Immergut et F. R. Eirich, *Ind. Eng. Chem.*, 45, 1953, p. 250.

([6]) H. A. Dieu, *J. Polym. Sc.*, 12, 1954, p. 419.

([7]) A. M. Meffroy-Biget, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1954, p. 465.

([8]) *Ind. Eng. Chem.*, 45, 1953, p. 2534.

de poids moléculaires très différents ([9]) et le regroupement systématique des fractions élimine les perturbations apportées, notamment, par la « solvatation » et « l'effet de queue ».

CHIMIE THÉORIQUE. — *Diagrammes moléculaires de quelques hydrocarbures aromatiques.* Note (*) de MM. **Odilon Chalvet** et **Jean Peltier**, présentée par M. Louis de Broglie.

A l'aide de la méthode des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques ([1]) nous avons calculé les diagrammes moléculaires des hydrocarbures aromatiques suivants :

(I) 1.2.1'.2'-anthra-anthracène.	(III) 3.4.9.10-dibenzopyrène.
(II) 1.2.3.4-dibenzopyrène.	(IV) 1.2-benzopyrène ([2]).

([9]) J. Duclaux et Wollman, *Bull. Soc. Chim.*, 27, 1920, p. 414-420.

(*) Séance du 13 avril 1955.

([1]) Hückel, *Z. Phys.*, 70, 1931, p. 204.

([2]) Les indices de liaison de cet hydrocarbure ont été calculés indépendamment par G. G. Hall et communiqués au « Symposium on Quantum Theory of Molecules » de Stockholm 21-25 mars 1955.

Sur chacun des schémas symbolysant ces corps nous avons fait figurer les indices de valence libre. Les énergies correspondant aux orbitales π de ces corps sont respectivement : $26\alpha + 36,484\beta$; $24\alpha + 34,030\beta$; $24\alpha + 33,954\beta$; $20\alpha + 28,336\beta$.

Liaison.	Indice de liaison.	Distance inter-atomique.	Liaison.	Indice de liaison.	Distance inter-atomique.
		1.2.1'.2'-anthra-anthracène.			
A	0,732	1,374	I	0,509	1,413
B	0,544	1,407	J	0,619	1,395
C	0,591	1,400	K	0,596	1,398
D	0,636	1,393	L	0,539	1,409
E	0,465	1,424	M	0,736	1,373
F	0,585	1,401	N	0,589	1,400
G	0,531	1,410	O	0,490	1,419
H	0,759	1,368	P	0,494	1,417
		1.2.3.4-dibenzopyrène.			
A	0,603	1,398	N	0,674	1,385
B	0,718	1,377	O	0,594	1,399
C	0,569	1,403	P	0,494	1,417
D	0,514	1,414	Q	0,783	1,372
E	0,453	1,426	R	0,494	1,417
F	0,593	1,399	S	0,634	1,392
G	0,695	1,380	T	0,572	1,402
H	0,633	1,393	U	0,548	1,407
I	0,692	1,381	V	0,725	1,375
J	0,601	1,398	W	0,510	1,414
K	0,436	1,428	X	0,493	1,417
L	0,613	1,396	Y	0,579	1,412
M	0,662	1,387	Z	0,507	1,415
A'	0,532	1,410	B'	0,542	1,408
		3.4.9.10-dibenzopyrène.			
A	0,613	1,396	I	0,486	1,419
B	0,705	1,379	J	0,649	1,390
C	0,586	1,407	K	0,552	1,406
D	0,477	1,422	L	0,557	1,405
E	0,557	1,405	M	0,717	1,376
F	0,731	1,374	N	0,522	1,412
G	0,543	1,408	O	0,484	1,427
H	0,788	1,364	P	0,554	1,406
		1.2-benzopyrène.			
A	0,775	1,384	H	0,604	1,397
B	0,505	1,411	I	0,689	1,382
C	0,585	1,401	J	0,638	1,391
D	0,683	1,382	K	0,562	1,404
E	0,653	1,389	L	0,511	1,413
F	0,624	1,394	M	0,532	1,409
G	0,427	1,431	N	0,539	1,408

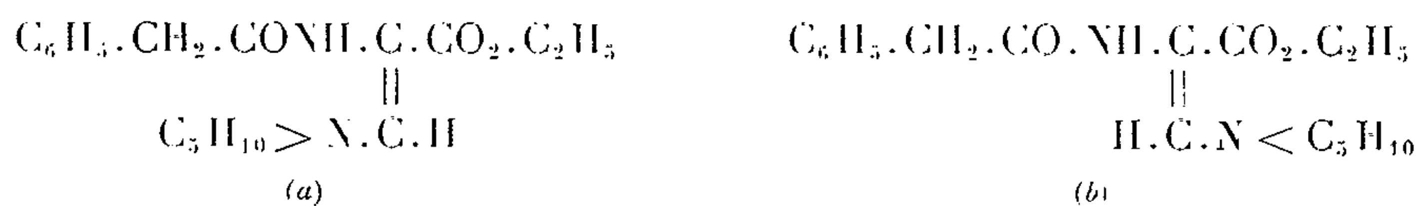
L'ensemble des tableaux ci-dessus résume les valeurs obtenues dans le calcul des indices de liaison; en regard nous avons fait figurer les distances interatomiques que la relation proposée par C. A. Coulson, R. Daudel et J. M. Robertson ([3]) permet d'atteindre empiriquement à partir des ces indices.

On remarquera que les résultats obtenus dans le cas du 3.4.9.10-dibenzopyrène sont en bon accord avec ceux obtenus par l'un de nous ([4]) à l'aide de la méthode des abaques; et que ce corps doit être le plus réactif de la série vis-à-vis des réactions de substitution en 5 et d'addition en un temps en 6.7.

CHIMIE ORGANIQUE. — *A propos des deux formes géométriques de l'α-phénylacétamino β-piperidinoacrylate d'éthyle.* Note de M. **Évanguélos Baltazzi**, transmise par M. Jacques Tréfouël.

Obtention, par inversion, des deux formes géométriques de l'α-phénylacétamino β-pipéridinoacrylate d'éthyle. Preuves chimiques et spectrales de leur structure. Mécanisme probable de l'inversion.

Au cours de recherches dans la série de la benzylpénicilline j'ai été amené à étudier d'une manière plus approfondie l'α-phénylacétamino β-pipéridinoacrylate d'éthyle isolé d'abord par Süs ([1]). Ce composé peut se présenter sous deux formes géométriques que j'appellerai *a* et *b*; dans la première le groupe ester et l'hydrogène sont en *cis* alors que dans la seconde ils sont en *trans*. L'action directe de la pipéridine sur le benzylpénaldate d'éthyle conduit à la



formation de la forme *a* (F 146-147°, acétate d'éthyle; lit. alcool-éther). J'ai obtenu l'autre forme à partir de la première par l'action de la potasse méthanolique à l'ébullition. Les raisons pour lesquelles j'ai été conduit à assigner au produit obtenu par Süs la structure *a* sont les suivantes :

L'étude quantitative de l'hydrolyse de *a* par la potasse méthanolique N à l'ébullition, montre qu'après 1 h la quantité d'alcali consommé n'est que la moitié de la quantité théorique et reste constante même après 2 h de traitement. Si toutefois on prolonge l'hydrolyse, toute la molécule est détruite par suite de la coupure de la liaison amide; on peut isoler parmi les produits de décomposition l'acide phénylacétique et la pipéridine (benzène

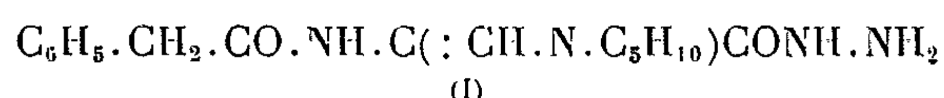
([3]) *Proc. Roy. Soc.*, A. 207, 1951, p. 306.

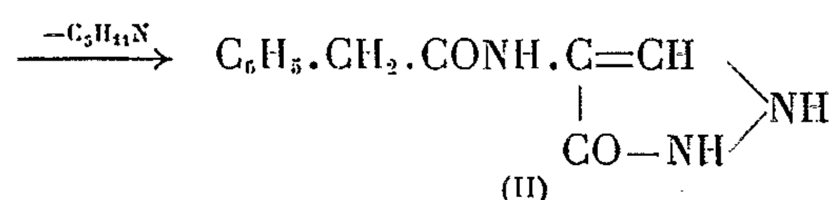
([4]) O. Chalvet, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 871.

([1]) *Annalen*, 571, 1951, p. 201-225.

sulfonate F 92°). Par contre, en arrêtant la réaction après 2 h, j'ai isolé un corps, F 162-163° (Rdt. 42-50 %; aig. prismatiques; acétate d'éthyle. Pour $C_{18}H_{24}O_3N_2$, calculé %, C 68,4; H 7,6; N 8,9; OC_2H_5 14,2; trouvé %, C 68,4; H 7,7; N 9,0; OC_2H_5 14,6) que j'ai par la suite identifié à la forme *b*. Le temps de reflux optimum pour l'inversion est d'environ 2 h. La solution, d'abord incolore, prend pendant le chauffage une coloration transitoire violette qui disparaît par refroidissement. La potasse aqueuse ou méthanolique n'a, à froid, aucune action sur la forme *a* même après un contact de quelques jours. Cependant, celle-ci est détruite par la potasse aqueuse à l'ébullition; le milieu hétérogène ne favorise pas l'inversion et l'ester est détruit au fur et à mesure qu'il se dissout. L'ébullition, même prolongée, dans le méthanol seul ou la fusion sont incapables de provoquer l'inversion.

A part la différence des points de fusion et l'abaissement du point de fusion mélangé des formes *a* et *b*, les analyses de celles-ci sont identiques, de même que leur comportement chimique vis-à-vis de réactifs tels que la 2.4-dinitrophénylhydrazine et l'hydrazine. En effet, *a* et *b* donnent toutes deux la dinitrophénylhydrazone du benzylpénaldate d'éthyle. F 195-196° (aig. jaunes; alcool. Pour $C_{19}H_{19}O_7N_5$, calculé %, N 16,3; trouvé %, N 16,1). Par action de l'hydrate d'hydrazine sur l'une ou l'autre forme dans l'alcool absolu à la température ambiante pendant 48 h et évaporation du solvant par un courant d'air, on obtient l'hydrazide (I) sous la forme d'une huile orange soluble dans l'eau : elle perd une molécule de pipéridine (très rapidement en présence d'ions H) en se transformant en la 4-phénylacétylamino 5-pyrazolone (II). F 222-223° (prismes trapus; méthanol. Pour $C_{11}H_{11}O_2N_3$, calculé %, C 60,8; H 5,1;





N 19,3; trouvé %, C 61,2; H 5,1; N 19,2). Dérivé diacétylé F 166,5° (aig. prismatiques; éthanol. Pour $C_{15}H_{15}O_4N_3$, calculé %, C 59,8; H 4,9; N 13,9; trouvé %, C 59,7; H 4,8; N 13,7). Le composé (II) peut être aussi directement obtenu à partir du benzylpénaldate et de l'hydrazine. L'hydrolyse acide (ClH 20 %) permet d'isoler à partir de *a* et de *b*, qu'elle détruit également en quelques minutes de reflux, l'acide phénylacétique et la pipéridine.

Les spectres ultraviolets des deux formes sont presque identiques, mais c'est surtout les spectres infrarouges qui apportent un argument en faveur de la structure qui leur est assignée. En effet, ceux-ci possèdent la même allure et notamment les mêmes bandes correspondant au C=O d'un ester conjugué

(a 1683 cm^{-1}; b 1686 cm^{-1}), à une C=C asymétrique conjuguée (a 1617 cm^{-1}; b 1613 cm^{-1}), ainsi que d'autres bandes dont l'importance est moindre, comme par exemple celles de la fonction amide monosubstituée (a 1650 cm^{-1}, 1525 cm^{-1}; b 1651, 1525 cm^{-1}). Cependant la forme a dont le degré de symétrie est inférieur à celui de la forme b, présente un spectre plus riche en bandes du fait des lois de sélection.

La construction des modèles de ces molécules montre que, pour des raisons d'ordre stérique, la forme b doit résister à l'hydrolyse beaucoup plus que la forme a (comme le confirme l'expérience). Il est donc évident que la transformation de la forme a dans la forme b a lieu avant l'hydrolyse ainsi que Lutz ([2]) le supposait dans le cas du *trans*-benzoyldiméthylacrylate, lequel, étant donné l'absence d'empêchement stérique, conduit à l'acide *cis* correspondant.

Cette inversion trouverait une explication plausible dans la théorie de Berthoud et Urech ([3]) qui implique une polarisation de la double liaison de manière analogue à celle que Carothers ([4]) considère comme l'étape préliminaire d'une réaction d'addition. La vibration du noyau positif de l'atome de carbone déficient en électrons, en conférant à celui-ci une structure essentiellement plane, entraîne des possibilités de formation égales pour les deux isomères géométriques lors de la reconstitution de la double liaison non polarisée. Mais, étant donné que pour des raisons stériques, la forme b est plus stable dans les conditions expérimentales, seules les molécules ayant cette configuration pourront être isolées.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Sur l'observation d'un nouveau type de reliefs à la surface de cristaux de carbure de silicium.* Note de M. **Roger Jouty**, présentée par M. Gaston Dupouy.

Au cours de l'observation microscopique, en contraste de phase, de spirales de croissance sur les faces de cristaux de carbure de silicium, nous avons remarqué, sur une très faible proportion des échantillons étudiés, un type de figures non encore signalé, et sans rapport apparent avec la croissance.

Il s'agit de sillons à bords francs, plus ou moins parallèles aux directions cristallographiques principales, avec de brusques changements de direction (*fig.* 1, 2, 3, 4).

La largeur et la profondeur de chaque sillon sont remarquablement uniformes; elles sont par contre très variables d'un sillon à un autre.

([2]) *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 1933, p. 1585.
([3]) *J. Chim. Phys.*, 27, 1930, p. 291.
([4]) *J. Amer. Chem. Soc.*, 46, 1924, p. 2226.

Les profondeurs les plus faibles sont estimées à une dizaine d'Angstroms; les plus fortes à quelques milliers (les sillons correspondants sont visibles en éclairage ordinaire). La largeur est comprise entre 1 et 20 μ.



Fig. 1.

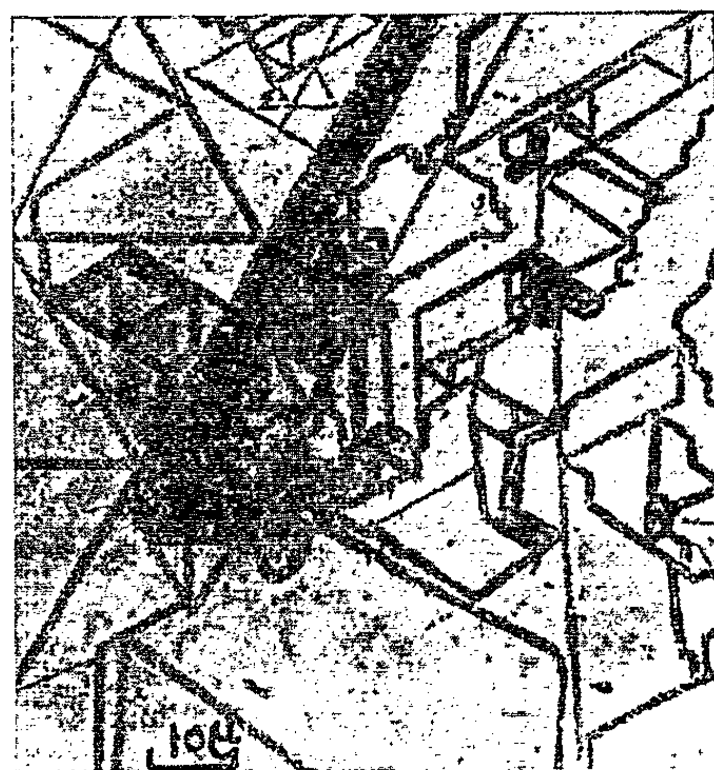


Fig. 2.

Les bords de certains sillons sont curieusement dentelés (*fig.* 3 et 4); au croisement de deux sillons, on observe, tantôt leur simple raccordement (*fig.* 2 et 4, RR), tantôt leur superposition (*fig.* 3, SS).



Fig. 3.

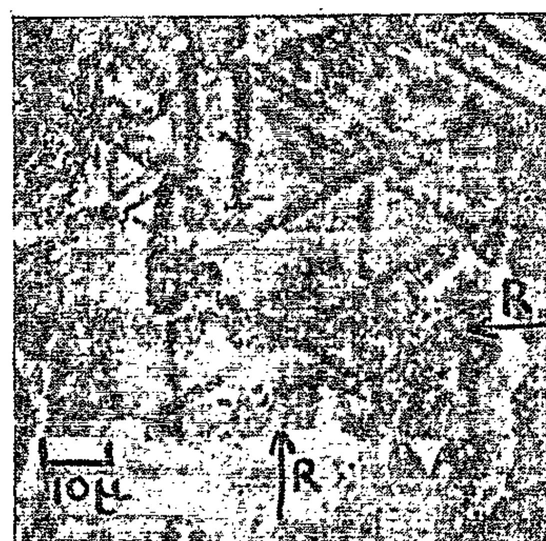


Fig. 4.

Nous avons pu préparer des empreintes en collodion des surfaces étudiées. Examinées en lumière transmise, en contraste de phase, elles présentent les mêmes détails. Il s'agit donc bien de sillons en creux, et non de dépôts superficiels déphasants.

Nous n'avons pu trouver d'explication satisfaisante à ces phénomènes,

qui affectent moins de 1 % des cristaux du lot étudié. Nous les avons observés sur des faces toujours dépourvues de terrasses de croissance; l'une d'entre elles était par ailleurs visiblement recouverte d'un film assez uniforme de silice.

BOTANIQUE. — *Influence de destructions ménagées de l'anneau initial sur la phyllotaxie.* Note de M. **Jean-Edme Loiseau**, présentée par M. Roger Heim.

On détruit chirurgicalement des parties de plus en plus importantes de la zone périphérique de l'apex. Les résultats montrent l'existence d'une relation, qui n'est pas simple, entre les dimensions de l'apex et le nombre des hélices foliaires. L'importance du facteur espace disponible dans la phyllotaxie est brièvement discutée.

La destruction d'une petite partie de la zone périphérique organogène (anneau initial) du sommet végétatif d'*Impatiens Roylei* Walp. provoque, dans un nombre de cas relativement faible, la suppression d'une hélice foliaire [1]. Nous nous sommes demandé quel serait l'effet de mutilations plus importantes. Dans ce but, plusieurs séries d'expériences ont été réalisées. Chacune d'elles porte sur 150 plantes environ, parvenues au même stade de développement, cultivées dans les mêmes conditions, et réparties en trois lots. 1er lot : les apex sont mutilés par une piqûre simple, semblable à celles effectuées précédemment [1]. La section transversale d'un apex traumatisé permet de fixer à 65° environ l'angle au centre correspondant à la blessure (*fig.* 1). 2e lot : le 1/3 de l'anneau est supprimé par des piqûres contiguës (angle au centre de 120° environ) (*fig.* 2). 3e lot : les 2/3 de la zone périphérique sont détruits, toujours de la même manière (angle au centre voisin de 240°) (*fig.* 3). On supprime, suivant le stade du plastochrone, un très jeune primordium ou un initium dans les lots 1 et 2, deux primordiums ou initiums dans le lot 3. La profondeur de la blessure va de 100 μ environ à plus de 200.

Nous prendrons pour exemple l'expérience des 15-16 avril 1954. Les plantules ont poussé sur terreau, puis ont été cultivées sur l'eau à partir du 27 mars. Au moment de l'opération, leur stade de développement est compris entre l'apparition du deuxième verticille trimère et celle du quatrième; leurs cotylédons jaunissent et tombent.

Résultats. — Ils sont exprimés dans le tableau ci-après qui groupe les différentes possibilités : *Régularisation immédiate*, un ou deux centres générateurs nouveaux se forment rapidement, avant que la croissance d'allongement n'intervienne, de sorte que le verticille traumatisé possède les trois membres normaux (avec, parfois, un léger décalage). *Régularisation*

---

[1] *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 149.

sub-immédiate, la régularisation ne s'effectue qu'au niveau du verticille qui suit le verticille traumatisé. *Suppression d'une hélice*, les tiges portent au moins deux verticilles de deux feuilles, ou une feuille au verticille traumatisé, puis deux au suivant (lot 3). Par suite de l'apparition de décalages, il a été impossible de déterminer dans quelques « *cas douteux* », s'il y avait deux ou trois hélices.

	Nombre total de plantes.	Suppression d'une hélice.	Régularisation sub-immédiate.	Régularisation immédiate.	Cas douteux.
Piqûres simples	48	14	25	6	3
Destruction du 1/3 de l'anneau	50	23	21	5	1
» des 2/3 »	50	38	8	4	0

On constate que :

1° Le nombre des tiges chez lesquelles on a supprimé une hélice foliaire est d'autant plus élevé que la mutilation est plus importante et, par conséquent, que le volume du sommet végétatif est plus réduit.

2° Il n'a pas été possible d'obtenir une tige à une seule hélice foliaire. C'est cependant ce qu'on attendrait après la suppression de deux primordiums ou initiums. En fait, chez 32 plantes du lot 3, le verticille traumatisé ne possède qu'une seule feuille, mais le suivant a toujours au moins deux feuilles.

Interprétation et discussion. — Ces résultats prouvent l'*existence d'une relation entre les dimensions du point végétatif et la phyllotaxie*. La possibilité d'une telle relation a déjà été exprimée par L. Plantefol à propos de Cactées ([2]). Si la taille du sommet joue un rôle, c'est vraisemblablement par suite d'une compétition entre centres générateurs pour l'exploitation de l'espace disponible : dans un point végétatif réduit d'*I. Roylei*, il n'y a plus place que pour deux centres. Nous avons fait également diverses observations morphologiques qui s'accordent avec ce point de vue. Par exemple, chez *Tropæolum majus* L., le passage de deux à trois hélices se produit par dégagement progressif d'un espace libre dans lequel se place le troisième centre générateur; la disposition des traces foliaires dans la stèle témoigne de ces faits ([3]). Nous reconnaissons donc l'importance du facteur espace disponible, mais nous ne lui faisons pas jouer le rôle que lui assignent les théories mécaniques [celle de M. et R. Snow ([4]), en particulier], il ne détermine pas l'apparition de chaque feuille prise individuellement, mais peut agir dans la suppression ou l'apparition d'une hélice foliaire.

([2]) *L'Année biologique*, **26**, 1950, p. 463.

([3]) *Rev. Gén. Bot.*, **57**, 1950, p. 485.

([4]) *Philos. Trans. Royal Soc. London*, B, **221**, 1932, p. 16.

Cependant, l'impossibilité d'obtenir une tige à une seule hélice indique que ce facteur ne joue pas sous une forme simple, et que d'autres influences interviennent. D'ailleurs, les travaux de Camefort [5] montrent qu'il n'agit pas toujours. D'autres expériences sont nécessaires pour préciser ce problème.

CYTOGÉNÉTIQUE. — *Étude comparée de l'activité stathmocinétique de la Colchicine et de la Thiocolchicine.* Note de M. **Robert Ferrary**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

La synthèse récente d'un nouveau dérivé de la colchicine, la thiocolchicine [1] nous a incité à faire l'étude comparée de leur activité mitoclasique.

Nous avons choisi comme matériel les racines produites par des bulbes d'Allium cepa ($2n = 16$). Quand ces racines atteignent une longueur moyenne de 1 à 2 cm, elles sont traitées par trempage (durée : 2 ou 4 h) dans une solution de colchicine ou de thiocolchicine de concentration déterminée (0,5 ou 1 ‰). Après un lavage rapide, les bulbes sont enterrés dans du gravier arrosé de Knop (phase de restitution, durée : 4 ou 10 jours).

A la fin de cette période, les racines sont préfixées au paradichlorobenzène, pour contracter les chromosomes et faciliter leur comptage, puis fixées à l'alcool acétique et colorées à l'acéto-lacmoïde. Cette méthode respecte l'intégrité de presque toutes les cellules d'un méristème, et nous permet de déterminer avec précision le nombre de chromosomes de chaque cellule en métaphase ($2n$, $4n$, $8n$). Toutefois, au-delà de $8n$, seules quelques cellules parfaitement étalées permettent un comptage exact. Nous avons en outre observé à diverses reprises la présence d'anaphases multipolaires et de cellules plurinucléées hautement polyploïdes.

Par rapport à la colchicine, la thiocolchicine montre une persistance d'action remarquable : un trempage de 2 h dans une solution à 0,5 ‰ de l'une ou l'autre de ces substances fait apparaître un début de contraction des chromosomes métaphasiques et entraîne une disparition de toute figure anaphasique, phénomènes classiques de la stathmocinèse; après 24 h de restitution, les méristèmes traitées par la colchicine montrent un retour aux phénomènes mitotiques normaux, une certaine proportion des cellules étant devenues tétraploïdes. Au contraire, avec la thiocolchicine, les phénomènes stathmocinétiques persistent en général durant 48 h au

(5) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 848.

(1) Fournie par MM. L. Velluz, G. Muller, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 6, 1954, p. 755.

moins et l'on assiste, en conséquence, à une accumulation de pseudo-métaphases dont le taux de polyploïdie augmente progressivement pendant toute cette période.

Le tableau donne les pourcentages de cellules 2 n, 4 n, 8 n, $> 8\ n$ pour diverses concentrations, ainsi que divers temps de traitement et de restitution (pour la thiocolchicine, 0,5 ‰ est la concentration de saturation à 20° C). Les pourcentages indiqués sont des moyennes établies sur un grand nombre de cellules et de racines, mais nous devons souligner que les racines présentent des réactions individuelles assez différentes : après un même traitement et un même temps de restitution, certaines racines sont totalement inhibées dans leur développement, d'autres sont constituées de cellules à divers taux de polyploïdie, d'autres enfin, ne renferment que des cellules 2 n.

		Thiocolchicine 0,5 ‰.	Colchicine 0,5 ‰.	Colchicine 1 ‰.
Trempage (2 h).				
Restitution (4 jours).	$2n$	16,37	99,11	87,2
	$4n$	63,76	0,89	12,8
	$8n$	19,85	0	0
	$>8n$	0	0	0
Restitution (10 jours).	$2n$	90,7	100	100
	$4n$	8,4	0	0
	$8n$	0,73	0	0
	$>8n$	0,01	0	0
Trempage (4 h).				
Restitution (4 jours).	$2n$	3,08	96,78	60
	$4n$	27,38	3,22	39,82
	$8n$	53,11	0	0,15
	$>8n$	16,41	0	0
Restitution (10 jours).	$2n$	77,98	100	85,42
	$4n$	19,41	0	13,43
	$8n$	2,60	0	0,11
	$>8n$	0	0	0

La persistance d'activité de la thiocolchicine au sein d'un méristème paraît présenter certaines possibilités pour l'obtention expérimentale de polyploïdes : le succès final de l'opération dépend, en effet, de la compétition au cours de l'ontogénèse entre les cellules devenues polyploïdes et celles restées diploïdes dans le méristème traité. Avec la colchicine, le pourcentage de cellules polyploïdes à l'origine peut être augmenté, dans une certaine mesure, par la prolongation ou la répétition du traitement, mais dans certains cas (céréales notamment) une seule intervention est techniquement possible pendant la période très courte de

germination (*stricto sensu*). Dans ce cas l'emploi de la thiocolchicine peut se révéler intéressant; mais la concentration de saturation 0,5 ‰ limite les possibilités de traitement chez certaines plantes peu sensibles à l'action des agents de polyploïdie.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Alcaloïdes des Voacanga : voacamine et vobtusine.* Note de MM. **Maurice-Marie Janot** et **Robert Goutarel**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le genre *Voacanga* de la Famille des Apocynacées ne semble pas encore avoir fait l'objet d'une étude chimique systématique. Les auteurs rapportent dans la présente Note l'isolement de deux alcaloïdes nouveaux qu'ils ont dénommés : voacamine et vobtusine, extraits à partir de deux espèces africaines : *V. africana* Stapf et *V. Thouarsii* R. et Sch., *var. obtusa* (K. Sch.) Pichon (1).

Des essais pharmacodynamiques préliminaires ayant permis de mettre en évidence une nette action tonique cardiaque et hypotensive des alcaloïdes totaux extraits des *Voacanga africana* et *obtusa* (2), une étude chimique plus systématique nous a paru indispensable.

Les alcaloïdes cristallisés sont obtenus à partir d'une fraction basique préparée par lixiviation de la poudre du végétal par l'alcool acétique, distillation de l'alcool, reprise par l'eau et extraction par l'éther après alcalinisation par l'ammoniaque.

Le résidu de la distillation de cette solution extractive constitue les bases brutes, qui transformées en chlorhydrates solubles dans l'eau ont servi aux essais pharmacodynamiques.

Les rendements en bases brutes sont 1,46 % pour les racines et 3,5 % pour les écorces du tronc du *V. africana*; 1,20 % pour les racines et 2,71 % pour les écorces du tronc du *V. obtusa.*

La *voacamine* est séparée par chromatographie des bases brutes des écorces de tronc des deux espèces; elle passe dans les fractions d'élution au benzène et peut être recristallisée dans un mélange d'acétone et de méthanol.

Elle se présente sous la forme d'aiguilles ou prismes blancs, solubles dans le chloroforme et l'acétone, peu solubles dans le méthanol et l'éthanol. F 223° (corrigé, capillaire scellé sous vide); $(\alpha)_D - 52°$ (chloroforme; $c = 1$).

Le spectre ultraviolet présente deux bandes d'absorption maximum $\lambda_{m\mu}$ 225 et 295. Ce spectre est voisin de celui d'un méthoxy-5 indole.

Le spectre infrarouge montre dans la région de la vibration C = O, deux

(1) *Bull. Mus. Hist. Nat.*, (2), 19, 1947, p. 409.

(2) A. Quevauviller, R. Goutarel et M.-M. Janot, Séance du 20 avril 1955 de l'Académie de Pharmacie [*Ann. pharm. fr.*, 13, 1955 (sous-presse)].

importantes bandes à 5,8 μ et 5,87 μ qui peuvent correspondre à deux groupes esters. Ces données spectrales ainsi que les analyses élémentaires (trouvé %, C 72,88; H 7,52; N 7,97; 7,97, OCH_3 12,8) conduisent à admettre une formule comportant cinq atomes d'oxygène : $C_{42}H_{52}O_5N_4$ (calculé %, C 72,80; H 7,57; N 8,09, 3 OCH_3 13,8).

Une telle formule, encore uniquement de travail, avec quatre atomes d'azote fait penser à une molécule doublée.

La *vobtusine* est ainsi nommée parce que l'on peut l'obtenir facilement par reprise par l'alcool méthylique des bases brutes retirées des racines ou des écorces de tronc du *Voacanga obtusa*. On l'obtient également dans la chromatographie des bases brutes des écorces de tronc du *V. africana* par élution avec du benzène à 10 % d'acétone. Après recristallisation dans un mélange de chloroforme et de méthanol, on obtient des cristaux blancs. F 286° (corrigé, capillaire scellé sous vide); $(\alpha)_D - 321°$ (chloroforme; $c = 1$). La vobtusine est soluble dans le chloroforme, insoluble dans l'acétone, l'alcool méthylique et la plupart des solvants organiques.

Le spectre ultraviolet maximum λmμ 220, 267, 300 et 325, a un caractère nettement aromatique, comportant l'enchaînement vraisemblable de trois cycles insaturés.

Le spectre infrarouge présente une vibration C=O à 5,95 μ qui peut correspondre soit à —CO—NH—; soit à un ester conjugué à une double liaison (vibration C=C à 6,17 μ), soit à une lactone du type coumarine; on remarque d'autre part une bande très intense à 6,22 μ, sans doute benzénique et enfin de fortes bandes benzéniques dans la région 13 à 14 μ, confirmant le caractère aromatique de la molécule.

Les faits précédents alliés aux résultats analytiques (trouvé %, C 70,98; 71,06; H 6,92; 7,02; N 7,76; OCH_3 9,3) conduisent à admettre une formule soit en $C_{21}H_{26}O_3N_2$: calculé %, C 71,16; H 7,39; N 7,90, soit en $C_{20}H_{26}O_3N_2$: calculé %, C 70,56; H 7,11; N 8,23; comportant un seul groupement OCH_3 (calculé %, 8,7 et 9,1).

Le genre *Voacanga* répandu dans l'Ouest africain et Madagascar a retenu jusqu'alors la seule attention des botanistes; ceux-ci ont rapporté quelques modestes emplois indigènes : traitement de la gale ([3]) ou éloignement d'animaux nuisibles au moment des récoltes ([4]). La mise en évidence d'une quantité importante d'alcaloïdes totaux et déjà l'isolement parmi ceux-ci de deux d'entre eux à l'état cristallisé : voacamine et vobtusine méritent d'être signalés.

([3]) R. SILLANS, *Ann. pharm. fr.*, 11, 1953, p. 364.

([4]) J. M. DALZIEL, *Useful Plants of West Tropical Africa*, Londres, 1937, p. 383.

PHARMACOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur la présence ignorée jusqu'ici d'un alcaloïde sympathicolytique dans les tiges d'une Rubiacée asiatique : l'*Ourouparia formosana *Matsumura et Hayata.* Note de M. **Raymond-Hamet**, présentée par M. René Souèges.

De 1,300 kg de tiges d'*Ourouparia formosana* Matsumura et Hayata, que M. le Professeur Tyozaburo Tanaka a fait récolter pour nous à Formose, nous avons pu extraire un alcaloïde alors nouveau, la formosanine, que nous avons étudié chimiquement ([1]) et pharmacologiquement ([2]). Des liqueurs-mères de la cristallisation de la formosanine, nous avons réussi à séparer une petite quantité d'un second alcaloïde que son état microcristallin et la netteté de ses réactions colorées nous auraient fait tenir pour un produit pur si la chromatographie sur papier ne nous avait révélé qu'il n'en était pas ainsi. Quoi qu'il en soit cette substance, qui communique au réactif de Fröhde la belle coloration caractéristique des bases tétrahydrocarboliniques, est douée d'une forte activité sympathicolytique majeure qui nous permet d'ajouter l'*Ourouparia formosana* à la longue liste des drogues végétales chez lesquelles nous avons découvert une telle activité. C'est ce dont témoigne le tracé ci-joint.

Au début de l'expérience, l'adrénaline, à la dose de 0,005 mg, avait élevé la pression carotidienne de 158 à 242, soit de 84 mm de Hg, et provoqué une vasoconstriction du rein se traduisant à la fois par une dépression du tracé oncographique atteignant une profondeur de 31 mm et par l'abolition presque totale du pouls rénal.

Après injection de 0,5 mg de notre alcaloïde par kilogramme, la pression s'est abaissée de 154 à 116, soit de 38 mm de Hg, est remontée à 127 et s'est maintenue longtemps au voisinage de ce niveau. L'oncogramme est descendu en même temps que le tensiogramme, mais on ne peut considérer les variations du volume du rein comme purement passives, car, d'une part, le pouls rénal fut très nettement diminué pendant la phase descendante du tracé oncographique et, d'autre, part ce tracé est remonté beaucoup plus rapidement que celui de la pression carotidienne vers le niveau initial, de telle sorte qu'il a atteint ce niveau alors que la pression se trouvait encore très inférieure à ce qu'elle était avant l'injection.

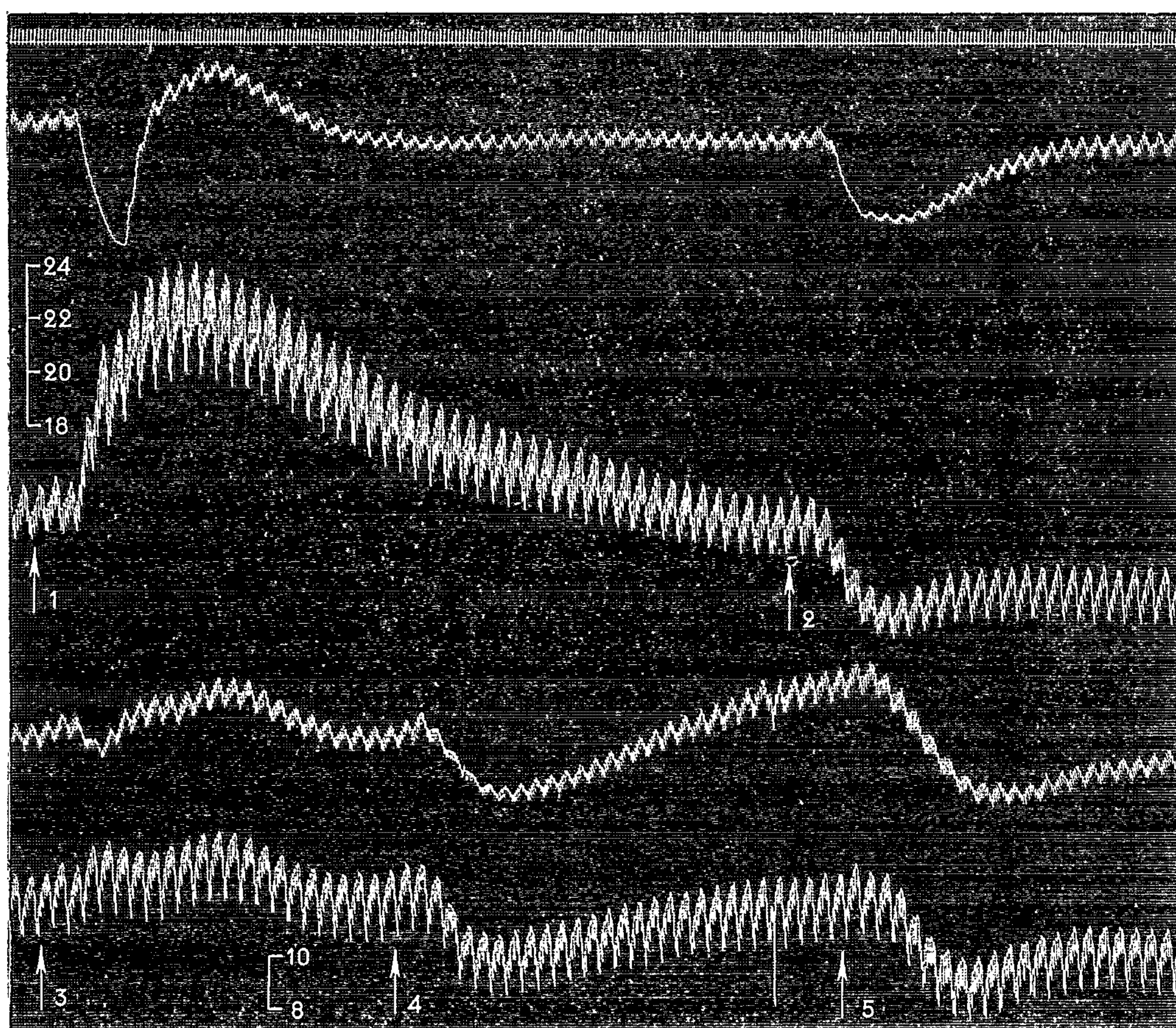
A ce moment, l'injection de la même dose d'adrénaline qu'auparavant ne produisit plus, d'une part, qu'une hypertension extrêmement réduite, puisque, faisant passer la pression carotidienne de 130 à 143, 139, 148 et 131,

---

([1]) Raymond-Hamet, *Comptes rendus*, 203, 1936, p. 1383; 230, 1950, p. 1405 et 235, 1952, p. 84.

([2]) Raymond-Hamet, *Arch. internat. Pharmacodyn.*, 43, 1939, p. 336.

elle ne dépassa pas 18 mm de Hg et, d'autre part qu'une vasoconstriction rénale très faible puisque celle-ci ne se manifesta plus que par un abaissement du tracé oncographique ne dépassant pas 4 mm et par une réduction à peine perceptible du pouls rénal.



Chien ratier à poils ras de 6 kg, anesthésié par le chloralose (14 cg/kg), bivagotomisé au cou et soumis à la respiration artificielle. 1re ligne : Temps en secondes. 2e ligne : Oncogramme. 3e ligne : Tensiogramme. On a injecté dans la saphène, en 1, 3 et 5, 0,005 mg de bitartrate d'adrénaline pure de Hœchst, en 2, 3 mg, en 4, 6 mg de l'alcaloïde sympathicolytique de l'*Ourouparia formosana* dissous, après neutralisation par l'acide chlorhydrique dilué, dans 1000 fois son poids de soluté physiologique de chlorure de sodium. Tracé réduit de 40 %.

Après l'injection de 1 mg de notre alcaloïde par kilogramme, la pression, après s'être élevée très passagèrement de 131 à 135, s'est abaissée à 108, mais est remontée rapidement vers son niveau initial. Les modifications du volume du rein se montrèrent alors parallèles à celles de la pression carotidienne.

On constata alors que, à la suite de l'injection de la toujours même dose

d'adrénaline, la pression, après une hausse fugace de 132 à 136, s'est abaissée à 99, soit à 33 mm au-dessous du niveau initial et n'est remontée qu'assez lentement vers son niveau initial. Ici aussi, les modifications de l'oncogramme furent parallèles à celles de la pression carotidienne.

CYTOLOGIE. — *Étude au microscope électronique des leucocytes ultra-centrifugés.* Note (*) de M. **Marcel Bessis**, transmise par M. Albert Policard.

Les différentes couches observées dans les leucocytes ultra-centrifugés sont constituées, de bas en haut par : 1° les granulations spécifiques; 2° le noyau; 3° les lamelles ergastoplasmiques et les mitochondries; 4° les vacuoles. Parmi celles-ci, certaines proviennent du noyau.

Les résultats de l'ultracentrifugation des leucocytes, observés avec le microscope optique, ont été antérieurement rapportés (1). Une centrifugation d'environ 3 h avec une force de 300 000 g entraîne la sédimentation de nombreux organites cellulaires. D'une manière générale, on observe plusieurs couches, formées par les organites suivants, de bas en haut : granulations spécifiques, noyau, éléments basophiles, enfin, au pôle supérieur, une ou plusieurs vacuoles. Dans les leucocytes immatures, les nucléoles et la chromatine sont également sédimentés au pôle inférieur du noyau.

L'examen au microscope électronique par la méthode des coupes permet d'apporter quelques précisions sur différents points. La technique suivie a été identique à celle du travail précédent (1). Le matériel utilisé a été du sang et des fragments de moelle osseuse et de rate.

Deux aspects résument les types principalement rencontrés.

Cellules granuleuses. — Les granulations spécifiques occupant le pôle inférieur ne sont pas fortement tassées les unes contre les autres et gardent leur aspect arrondi. Le noyau prend souvent un aspect piriforme, la partie inférieure étant plus dense. Immédiatement au-dessus du noyau, ou de part et d'autre de sa partie supérieure, se trouvent toutes les formations ergastoplasmiques de la cellule et toutes les mitochondries.

Les sacs ergastoplasmiques, à cavité très petite ou virtuelle, ont entraîné les grains de Palade habituellement disposés autour d'eux. Ceci confirme les rapports entre la basophilie, les formations ergastoplasmiques ou les grains qui les entourent.

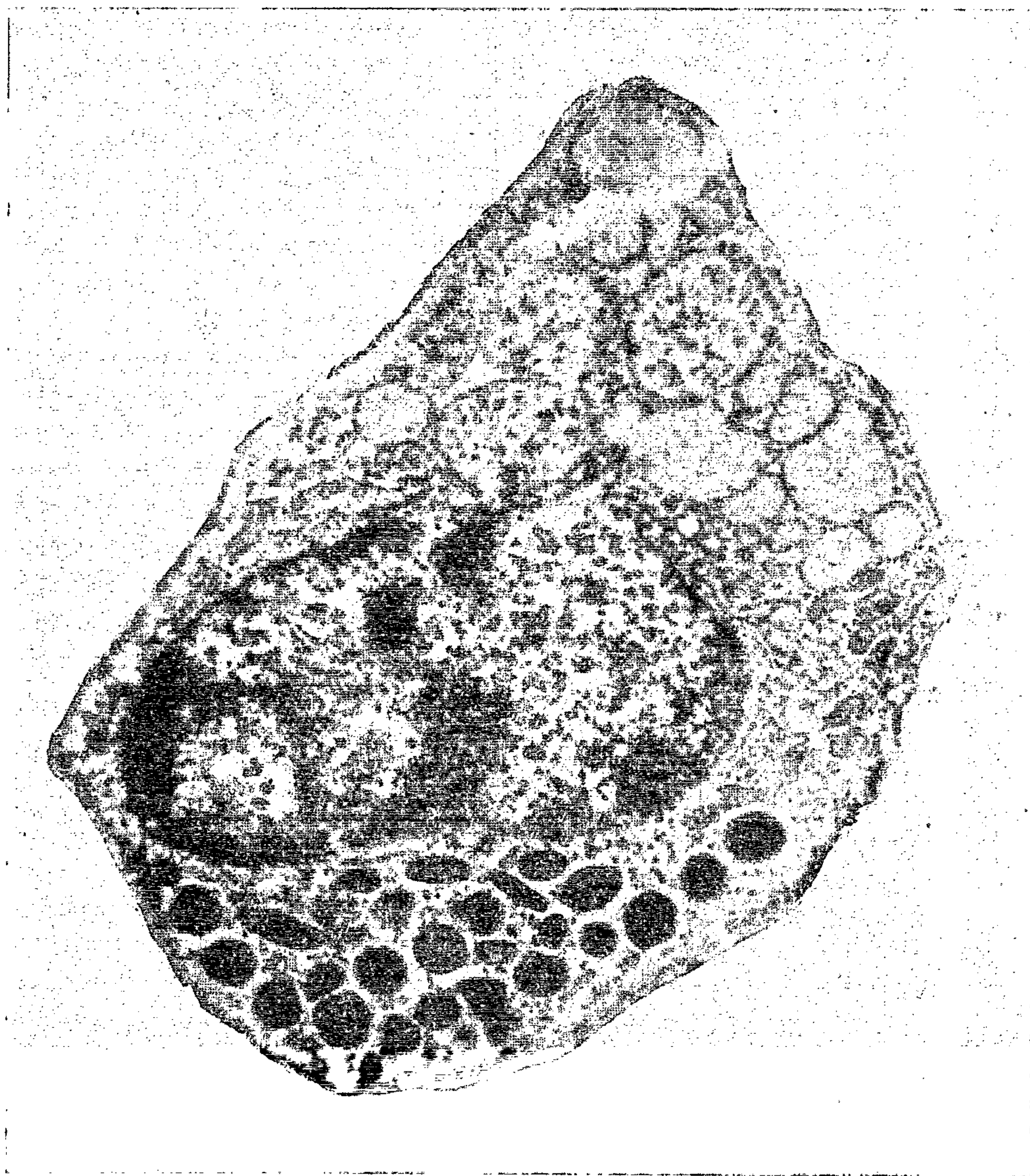
La couche supérieure est occupée par plusieurs vacuoles, à contenu variable, soit homogène, soit formé d'amas de granules plus ou moins denses. Dans le premier cas, elles semblent provenir de la réunion de petites vacuoles préexis-

(*) Séance du 18 avril 1955.

(1) M. Bessis, *C. R. Soc. Biol.*, 144, 1950, p. 44-48.

tantes ou du gonflement de certains sacs ergastoplasmiques. Les vacuoles à contenu granuleux semblent provenir du pôle supérieur du noyau. La section du noyau en deux parties peut d'ailleurs s'obtenir délibérément en poussant la centrifugation pendânt 5 à 6 h.

Lorsque les cellules ne contiennent pas de granulations spécifiques (myéloblastes par exemple), le noyau occupe la partie inférieure de la cellule.



Cellules plasmocytaires. — Au microscope optique, on observe dans ces cellules une séparation du protoplasme en deux parties : juste au-dessus du noyau se concentre toute la basophilie (dans certains cas on peut y distinguer des orien-

tations parallèles, perpendiculaires à l'axe de la cellule) et, au pôle supérieur, se séparent des constituants présentant au Giemsa une teinte pourpre.

Juste au-dessus du noyau sont concentrées les lamelles ergastoplasmiques; le pôle apical est constitué de vacuoles provenant de la dilatation de ces sacs.

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Mécanisme de la genèse des vertèbres chez l'embryon de Poulet.* Note de M. **Georges Strudel**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les vertèbres définitives des Amniotes se forment par la fusion de l'arc osseux entourant la moelle épinière ou neurarcual avec l'ensemble constitué par le corps vertébral et l'arc hémal ou hémarcual. Les pièces squelettiques se différencient à partir du mésenchyme issu des sclérotomes. Nous nous sommes demandé si les cordons, autour desquels la vertèbre semble se mouler, jouent un rôle dans cette différenciation.

1. *Expériences d'excisions du tube nerveux.* — Nous avons montré que l'excision totale du tube nerveux de l'embryon de Poulet empêche la différenciation des neurarcuaux [1]. Nos résultats sont confirmés par ceux obtenus par H. Holtzer et S. R. Detwiler [2] sur la Salamandre. En plus, nous avons montré qu'en l'absence du tube nerveux, des corps vertébraux, irrégulièrement segmentés, se différencient autour de la corde. La corde paraît donc jouer un rôle morphogène, contrairement aux affirmations de I. Fowler et de R. Watterson [3].

2. *Expériences d'excisions combinées du tube nerveux et de la corde.* — Si les tronçons opérés sont importants et s'étendent, par exemple, le long d'une dizaine de somites, les excisions combinées du tube nerveux et de la corde ont pour conséquence l'*absence totale des vertèbres*. Les ceintures des membres se différencient. Les côtes sont développées mais leurs têtes sont souvent aberrantes. Deux côtes de la même paire peuvent fusionner sur une ligne médio-dorsale. Les muscles vertébraux font défaut.

3. *Expériences d'excisions de la corde.* — Après avoir débridé et soulevé le tube nerveux, nous avons excisé la corde puis remis le tube nerveux en place. En l'absence de corde, des pièces cartilagineuses se développent autour du tube nerveux. Lorsque le tube nerveux, remis en place après l'excision de la corde, est complet, des vertèbres anormales se différencient autour du névraxe. La région dorsale de ces vertèbres est constituée par des neurarcuaux normaux, régulièrement segmentés et accompagnés de

---

(1) G. Strudel, *C. R. Soc. Biol.*, 147, 1952, p. 132; *Anna. Sc. Nat. Zool.*, 11e série, 15, 1953, p. 260-264; *C. R. Soc. Biol.*, séance du 15 janvier 1955 (sous presse).

(2) *J. exp. Zool.*, 123, 1953, p. 135-370.

(3) *Anat. Rec.*, 147, 1953, p. 556.

leur musculature. La région ventrale, par contre, diffère de celle des vertèbres normales, elle est constituée par une gouttière cartilagineuse dans laquelle repose le tube nerveux. Cette gouttière n'accuse aucune segmentation, il est impossible d'y reconnaître des pièces arcuales ou des corps vertébraux. Les embryons possèdent des ceintures scapulaire et pelvienne normales. Les côtes sont différenciées, mais leurs têtes sont souvent aberrantes.

4. *Substitution de substances vivantes ou inertes à la corde et au tube médullaire.* — Dans quelques expériences, nous avons remplacé, d'une part, le tube nerveux et, d'autre part, le tube nerveux et la corde par des tissus vivants (fragments de canal de Müller, de tube digestif, etc.) ou par des corps inertes (nylon, catgut). Dans aucun des cas observés jusqu'à ce jour, nous n'avons constaté la différenciation de tissu cartilagineux ou de muscles autour des greffons.

Conclusion. — L'ensemble de ces faits nous prouve que, chez les Oiseaux, le névraxe et la corde jouent un rôle important dans la différenciation des vertèbres et de leur musculature.

En l'absence de tube nerveux, les neurarcuaux font défaut, seuls les corps vertébraux se différencient autour de la corde. En l'absence simultanée du tube nerveux et de la corde, ni les vertèbres ni la musculature vertébrale ne se développent. En l'absence de corde, des vertèbres anormales se différencient autour d'un tube nerveux complet; segmentées dorsalement, elles ne montrent aucune métamérie ventrale.

Ces résultats nous permettent de conclure à une action morphogène du tube nerveux et de la corde dans l'organisation des vertèbres et de leur musculature. L'action inductrice exercée par le tube nerveux et la corde semble être spécifique. Chacun des deux inducteurs peut conférer à l'embryon un axe squelettique, mais cet axe n'évolue en une colonne vertébrale normale que par le jeu harmonieux des deux inducteurs. Les deux inducteurs sont également nécessaires pour un bon développement de la musculature vertébrale.

BIOLOGIE. — *Sur quelques propriétés de l'organisine de la régénération des yeux de la Planaire* Polycelis nigra. Note de M. **Théodore Lender**, présentée par M. Pierre P. Grassé.

La régénération des yeux de la planaire *Polycelis nigra* est sous la dépendance d'un inducteur, une organisine, émise par le cerveau et décelée dans les broyats de têtes de la Planaire (1). Grâce à cette méthode expérimentale, il est possible d'étudier les propriétés de l'organisine de la régénération des yeux.

(1) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1742.

1° Des expériences de greffes hétéroplastiques (²) avaient montré que la régénération des yeux de *Polycelis nigra* était aussi induite par le cerveau de *Dugesia lugubris*. Pour vérifier la présence de l'organisine chez d'autres espèces de Planaires, j'ai élevé des *Polycelis nigra* en présence de broyats de têtes de *Dugesia lugubris*, *Dugesia gonocephala* et *Dendrocœlum lacteum*.

Après excision des dix derniers yeux latéraux, les *Polycelis* sont élevées en présence d'un broyat de 10 à 14 têtes pour 4 individus en expérience dans 10 cm³ d'eau. On excise le cerveau tous les 2 jours et l'on renouvelle en même temps le broyat. Par l'examen des coupes histologiques, on s'assure que le cerveau a été excisé complètement. Les témoins, opérés de la même manière, sont élevés dans l'eau sans addition de broyats. Les résultats numériques sont résumés dans le tableau.

Influence de broyats hétérogènes sur la régénération des yeux de Polycelis nigra.

Origine des broyats.	Nombre d'individus en expérience.	Nombre de planaires régénérant les yeux.	Régénération du cerveau.		Nombre d'individus régénérant les yeux sous l'influence des broyats.
			Nombre.	Longueur (μ).	
Dugesia lugubris...........	24	19	4	100	15
Dugesia gonocephala.......	30	21	3	70-100	18
Dendrocœlum lacteum.....	16	5	3	100-150	2
Témoins..................	68	16	16	100-150	–

Les broyats de têtes de *Dugesia lugubris* et *Dugesia gonocephala* sont presque aussi actifs que ceux de *Polycelis nigra*, tandis que ceux de *Dendrocœlum lacteum* n'ont qu'un très faible pouvoir inducteur. Les têtes de ces trois Planaires doivent contenir l'organisine. Celle-ci ne possède donc pas de spécificité zoologique.

2° La régénération des yeux de *Polycelis nigra* peut encore être étudiée, si l'on utilise, comme broyat, des tissus tués par l'alcool. Les *Polycelis* sont opérées comme dans l'expérience précédente, mais élevées en présence d'un broyat de têtes traité par l'alcool à 70° et desséché par évaporation du liquide.

Sur 20 individus 14 ont régénéré les yeux entre le 7ᵉ et le 8ᵉ jour. 2 de ces Planaires possédaient un cerveau long de 50 et 100 μ. Donc 12 Planaires sur 20 ont régénéré les yeux sous l'influence des broyats.

Sur 16 Planaires témoins, 3 ont régénéré les yeux. Ces 3 individus possédaient, à la fin de l'expérience, un cerveau de 100 μ chacun, cerveau qui a provoqué la régénération des yeux.

Après l'action de l'alcool à 70° et la dessiccation, le pouvoir inducteur des broyats se manifeste encore, bien qu'il soit plus faible que celui mis en évidence

(²) *C. R. Soc. Biol.*, 145, 1951, p. 1378-1381.

dans les broyats non traités. L'organisine n'est donc pas détruite par ce traitement.

3° Dans les expériences précédentes, l'organisine contenue dans les broyats devait diffuser dans l'eau d'élevage des Planaires. Les expériences suivantes permettent de le vérifier. On centrifuge un broyat au sable de 10 à 14 têtes de *Polycelis* dans 10 cm^3 d'eau. Les Planaires, après excision du cerveau et des yeux latéraux, sont mises en élevage dans le liquide surnageant, qui est renouvelé tous les deux jours, au moment de l'excision du blastème de régénération du cerveau.

Sur 24 planaires en expérience, 21 ont régénéré des yeux entre le 7e et le 9e jour. 2 de ces planaires possédaient un cerveau régénéré long de 100 μ environ. Donc 19 individus sur 24 ont régénéré les yeux sous l'influence de l'organisine contenue dans le liquide. Sur 24 planaires témoins, 6 ont régénéré des yeux vers le 7e jour, sous l'influence d'un cerveau en régénération, long de 100 à 150 μ.

Ces expériences prouvent donc que l'organisine, contenue dans les broyats de têtes, diffuse dans l'eau et que son activité est indépendante de toute structure cellulaire.

Conclusion. — L'organisine de la régénération des yeux de la Planaire *Polycelis nigra* est donc une substance chimique, sans spécificité zoologique. Elle n'est pas détruite par l'alcool à 70° ni par la dessiccation. Elle diffuse dans l'eau car, après centrifugation d'un broyat de têtes, elle est présente dans le liquide surnageant.

RADIOPHYSIOLOGIE. — *Perfectionnement en ciné-densigraphie* : « *la polydensigraphie* ». Note de M. **Maurice Marchal** et Mme **Marie-Thérèse Marchal**, présentée par M. René Leriche.

La ciné-densigraphie permet (1) d'examiner une région de la silhouette cardiaque en rayonnement X par l'intermédiaire d'une cellule photoélectrique et d'enregistrer la cinétique et les variations de densité de cette région.

Après l'enregistrement, on peut construire une courbe des différents points de la silhouette cardiaque à l'instant « T », grâce au repère électrocardiographique enregistré simultanément.

Nous avons trouvé que la partie supérieure du ventricule gauche, immédiatement située sous le point « G » se contractait la première, la partie de la pointe se contracte la dernière.

---

(1) M. Marchal, *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 973; 225, 1947, p. 394 et 233, 1951, p. 458.

Des travaux analogues furent faits par K. Heckmann ([2]), sous le nom « d'analyses de phase ». Comme dans notre méthode, les tracés sont superposés chronologiquement, grâce à l'électrocardiogramme, mais Heckmann a en plus, porté sur un dessin orthodiagraphique, les différentes valeurs en ordonnée, il obtient les modifications successives de la silhouette cardiaque, qu'il peut dessiner sous forme de diagrammes.

Nous avons perfectionné notre méthode et celle d'Heckmann en nous basant sur les considérations suivantes :

Au lieu d'enregistrer *successivement* les différentes zones de la silhouette cardiaque, il est possible de les enregistrer *simultanément*. Il faut pour cela avoir un nombre suffisant de cellules photoélectriques placées sur tout le pourtour de l'ombre cardiaque. Chacune sera reliée, grâce à son propre amplificateur, à un oscillographe. Nous aurons, par exemple, une dizaine de canaux et chaînes d'amplification, avec cellules photoélectriques individuelles, centrées par le Radiologue directement sur le pourtour cardiaque, la fente sensible étant perpendiculaire à ce pourtour; l'électrocardiogramme est enregistré simultanément.

On peut ainsi :

1° Enregistrer simultanément sur le même film les dix cinédensigrammes;

2° Projeter simultanément les dix spots de ces oscillographes sur un verre dépoli. Les spots épousent le contour orthodiagraphique de l'ombre cardiaque dessiné sur cet écran. On a l'illusion du battement direct du ventricule, mais très amplifié;

3° Nous pouvons cinématographier le mouvement des spots sur l'écran transparent. Ceci permet d'accélérer ou de ralentir le mouvement, par les procédés ordinaires de la cinématographie. En principe l'accélération du mouvement, c'est-à-dire l'enregistrement cinématographique à 120 images/s par exemple, sera le plus utile. Il nous permettra d'examiner la contraction du cœur avec un ralenti tel que la moindre variation contractile sera visible. Il est aussi possible d'observer une autre partie du cœur, l'aorte ou l'oreillette, et de confronter simultanément le ralenti des deux courbes densigraphiques.

Il est indispensable de demander l'apnée au malade mais on peut faire successivement un film en inspiration forcée, un film en apnée moyenne, un film en expiration forcée. Ces trois films peuvent être faits, en position verticale, horizontale, ou en Trendelenbourg. Nous obtenons neuf films successifs, qui permettent d'étudier le comportement global du cœur. Nous pouvons également étudier par ce procédé, l'action des médicaments sur la contractilité cardiaque, les modifications de la contraction dues aux

---

([2]) *Z. Kreislaufforsch*, 4, 1952, p. 2.

manœuvres respiratoires, telles que l'hyperpression intrathoracique de Valsalva ou l'hypopression de Muller-Burger.

4° Un autre perfectionnement consiste à enregistrer ces mouvements pulsatiles, grâce aux 100 périodes lumineux résiduels de l'écran radioscopique, selon notre procédé d'étalonnage déjà décrit antérieurement.

5° Des enregistrements cinématographiques analogues peuvent être faits pour la pulsatilité des parenchymes et des organes en général.

Les nouvelles techniques radiologiques, en particulier l'amplificateur de brillance (télescope électronique) conjugué avec la radio-cinématographie ne permettent pas d'obtenir un ralenti, un champ d'examen et une amplitude aussi importants.

L'amplificateur de brillance ne permet qu'une prise de vue localisée du thorax comprenant au maximum un champ de 15 à 20 cm de diamètre, à une cadence de 32 images/s au maximum. Ceci nous donne un champ et un ralentissement nettement insuffisants pour l'étude détaillée de la contractilité ventriculaire. Notre méthode, permet une analyse au rythme de 120 images/s et plus en raison de la haute brillance des spots utilisés.

On peut obtenir, grâce aux nouvelles ampoules radiologiques à foyer fin (d'un diamètre de 0,3 mm) une amplification de l'image d'environ trois fois au maximum sans flou, en éloignant l'écran radioscopique du malade et en rapprochant celui-ci de l'ampoule radiogène.

La polydensigraphie permet une amplification de la cinétique cardiovasculaire de 50 à 100 fois, elle dépasse largement les possibilités techniques des autres méthodes.

En conclusion. — La cinédensigraphie multiple ou polydensigraphie permet l'examen à grand ralentissement et à grande amplification de la contractilité du cœur et des vaisseaux, de la pulsatilité des parenchymes, l'étude de la contractilité dans l'infarctus du myocarde, le diagnostic différentiel des tumeurs pulsatiles du médiastin et des anévrysmes de l'aorte, l'étude de la contraction ventriculaire dans la péricardite constrictive avant et après l'intervention et l'étude de la chronologie contractile dans les maladies congénitales du cœur.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Isolement d'une fraction homogène de l'albumoïde du cristallin de bœuf.* Note de MM. **Pierre Fromageot** et **Jean Sirchis**, présentée par M. Robert Courrier.

C. T. Mörner [1], qui a étudié le premier la composition protéique du cristallin de bœuf, distingue deux groupes de constituants : les protéines

(1) *Z. Physiol. Chem.*, 18, 1894, p. 61-106, 213-222 et 233-256.

solubles dans l'eau au pH physiologique, et un résidu soluble seulement dans les solutions fortement alcalines. Ce résidu est appelé l'albumoïde. La technique de fractionnement utilisée par Mörner, et reprise avec de faibles modifications par d'autres auteurs (2), (3) permet de séparer les protéines solubles en fractions. Ces fractions ne sont pas homogènes (4). Le présent travail montre de même que l'albumoïde considérée jusqu'ici comme une protéine unique, est formée de plusieurs constituants protéiques, dont l'un a été isolé sous une forme homogène à l'ultracentrifugation et à l'électrophorèse sur papier.

100 g de cristallin de bœuf, prélevés peu de temps après la mort de l'animal, sont finement divisés par broyage après congélation dans l'air liquide, et extraits à plusieurs reprises à 0° par une solution de phosphate disodique 0,1 M de pH 7,6, jusqu'à élimination de l'azote soluble. Le résidu (albumoïde) est dialysé contre de l'eau distillée jusqu'à disparition des ions phosphates; il est ensuite extrait à deux reprises pendant 4 h avec chaque fois 150 ml de formamide pure à 0°. Les deux fractions sont réunies, centrifugées à 20 000 t/mn à 0° pendant 1 h. On obtient ainsi une solution protéique où l'on retrouve 25 % du poids de l'albumoïde initiale et un résidu insoluble. On ajoute à la solution de protéines dans la formamide trois fois son volume d'acétone à froid. Le précipité qui se forme est recueilli par centrifugation et est dissous dans 150 ml de soude N/200; le pH est alors de 12. Cette solution alcaline est dialysée contre de l'eau jusqu'à ce que le pH de la solution protéique qui reste limpide soit de 7 à 7,5, puis on concentre par évaporation. Au cours de cette opération un précipité se forme; il est éliminé par centrifugation. La solution aqueuse et limpide qui en résulte contient 4 % de protéine : c'est la fraction I de l'albumoïde.

Analyse de la fraction I. — N, 15,8 %; S, 1 %; C, 53 %.

Tests d'homogénéité : par ultracentrifugations dans l'appareil Spinco (environ 220 000 X-g), on obtient un diagramme indiquant la présence d'un constituant unique, dont les constances de sédimentation en fonction du pH sont les suivantes :

Concentration en protéine (pourcentage).	pH.	$S_{16°}$.
2	7,15	9,2
4	7,0	8,8
2	6,5	8,9

La figure 1 représente le diagramme d'ultracentrifugation de la fraction I pour une concentration en protéine de 4 % après 32 mn. Par électrophorèse

(2) A. C. KRAUSE, *Arch. Ophtol.*, 8, 1932, p. 166-172.

(3) A. C. WOODS et E. L. BURKY, *J. Amer. Med. Ass.*, 89, 1927, p. 102-109.

(4) P. FROMAGEOT et J. SIRCHIS (non publié).

sur papier on obtient également une tache unique qui s'est déplacée vers l'anode de 14 mm. Les conditions sont les suivantes : papier d'Arches n° 302, tampon véronal de pH 8,6, 160 V, pendant 10 h. La révélation est faite par l' « amido-schwartz ».



La solubilité de la fraction I est modifiée par variation du pH. Avec une concentration en protéine de 0,1 % et en présence de tampons phosphate de sodium 0,1 M, on observe un minimum de solubilité à pH 5,3; 94 % de la protéine sont alors précipités. Pour la même concentration en protéine, le sulfate d'ammonium en concentration correspondant à 25 % de la saturation, et à pH 7,3, insolubilise 90 % de la fraction I.

PHARMACODYNAMIE. — *Toxicité comparée du n-propylstannane et de l'isopropylstannane symétriques.* Note de MM. **Fernand Caujolle**, **Michel Lesbre**, Mlle **Denise Meynier** et M. **André Blaizot**, présentée par M. Léon Binet.

L'isopropylstannane n'avait pas été décrit; nous l'avons préparé par condensation du chlorure stannique avec le chlorure d'isopropylmagnésium au sein du xylène bouillant. Le rendement est faible, sans doute en raison des facteurs stériques dus au quatrième groupe isopropylé; il se fait des mono et dichlorures et une quantité appréciable d'hexaisopropyldistannane. La purification est laborieuse (¹). Peu stable à l'air et à la lumière, le dérivé symétrique commence à se décomposer vers 200°; il répond aux données analytiques ci-après : $É_4$ 89 ; $n_D^{20,2}$ 1,4851 ; d_4^{20} 1,1237 ; calculé % C 49,52 ; H 9,70 ; Sn 40,78 ; mesuré %, C 49,43 ; H 9,61 ; Sn 40,9. La réfraction moléculaire est de 74,25, contre 73,99 pour le dérivé normal (²).

Essais sur le chien chloralosé (perfusion intraveineuse). — Le *n*-propylstannane provoque la mort en 58 à 65 mn à doses comprises entre 0,99 et 1,03 millimo-

(¹) M. Lesbre et R. Dupont, *C. R. Congrès Soc. Sav.*, 1953, p. 430.

(²) A. West et M. Rochow, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 2490.

Voie d'administration.	Quantités injectées (mM/kg).	Pourcentage de mortalité après : Heures. 1/2.	1.	2.	4.	6.	12.	Jours. 1.	2.	6.	20.	30.
N-propylstannane.												
Orale	0,20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	50	60
	0,50	0	0	0	0	0	0	0	20	60	60	60
	1	0	0	0	0	0	0	0	20	50	50	50
	2	0	0	0	0	0	0	0	20	40	80	80
	10	0	0	0	0	0	20	90	100	100	100	100
	40	0	0	0	0	0	100	100	100	100	100	100
Intramusculaire	0,25	0	0	0	0	0	0	0	0	20	20	20
	0,50	0	0	0	0	0	0	0	10	40	40	40
	1	0	0	0	0	0	0	10	10	20	20	40
	10	0	0	0	0	10	30	50	80	100	100	100
	20	0	10	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Intrapéritonéale	0,50	0	0	0	0	0	10	10	10	20	30	30
	1	0	0	0	0	0	0	10	10	10	30	30
	10	50	50	50	50	60	100	100	100	100	100	100
Intraveineuse	0,50	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	1	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	2	20	20	20	20	20	20	20	40	40	40	40
	3	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	10	80	90	90	90	90	100	100	100	100	100	100
Isopropylstannane.												
Orale	0,20	0	0	0	0	0	0	0	0	30	30	30
	0,50	0	0	0	0	0	10	30	40	80	100	100
	1	0	0	0	0	0	0	20	60	70	100	100
	2	0	0	0	0	0	70	100	100	100	100	100
	10	0	0	0	0	10	50	100	100	100	100	100
Intramusculaire	0,20	0	0	0	0	0	0	20	30	30	40	40
	0,50	0	0	10	10	10	20	30	30	50	50	50
	1	0	0	0	0	0	20	30	30	50	70	70
	2	0	0	0	20	20	70	70	70	100	100	100
	10	0	0	0	0	40	100	100	100	100	100	100
Intrapéritonéale	0,20	0	0	0	0	0	0	10	30	30	30	30
	0,50	0	0	0	0	0	0	0	40	100	100	100
	1	0	0	0	0	0	10	20	70	100	100	100
	2	40	60	90	90	100	100	100	100	100	100	100
	10	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Intraveineuse	0,005	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0,010	0	0	0	0	0	0	20	30	30	30	30
	0,050	20	50	50	50	50	50	50	50	60	60	60
	0,100	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
	0,50	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

lécule (mM) par kg avec des réponses individuelles plus variables. L'isopropylstannane détermine la mort en 30 à 144 mn à doses comprises entre 0,28 et 1,26 mM par kg. Les doses théoriquement mortelles en 60 mn sont de 1,02 mM par kg pour le *n*-propylstannane, de 0,53 mM pour l'iso.

Après administration d'environ la demi-dose mortelle, la pression carotidienne baisse progressivement, les mouvements respiratoires s'amplifient et s'accélèrent, le rythme n'offrant d'irrégularités qu'au terme de l'intoxication.

Essais sur la Souris. — Les deux stannanes ont été administrés à des souris de 18 g. Le tableau joint résume les résultats.

Pour la souris l'isopropylstannane s'affirme plus toxique que le *n*-propylstannane. La symptomatologie propre à l'intoxication de la Souris par le *n*-propylstannane a été décrite (3); les mêmes paralysies flasques se retrouvent avec l'iso, mais précédées de crises d'agitation.

La voie intraveineuse, d'effet agressif rapide, permet d'atteindre le pourcentage de mortalité caractéristique de la dose utilisée en moins d'une heure : les autres voies d'administration ne permettent d'atteindre ces pourcentages qu'après 20 à 30 jours.

La toxicité élevée pour la Souris de l'isopropylstannane peut déterminer par voie intraveineuse une mort rapide : 0,10 mM/kg tue 80 % des souris en 10 mn, à la dose moyenne de 0,58 mg par individu. A l'inverse de ce qu'on observe pour l'isomère normal, la voie intraveineuse conditionne pour l'iso la toxicité maxima, mais, sauf aux faibles doses les taux de mortalité caractéristiques sont encore atteints d'emblée, sans temps de latence.

BACTÉRIOLOGIE. — *Recherche de l'infection tuberculeuse sur les cadavres putréfiés de mineurs de houille atteints de silicose.* Note de MM. **Charles Gernez-Rieux**, **Maurice Muller**, Mme **Amélie Marchand-Alphant**, MM. **Albert Tacquet** et **Pierre-Henri Muller**, transmise par M. Albert Policard.

Il est possible, par les examens bactériologiques et anatomopathologiques, de mettre en évidence l'infection tuberculeuse dans les cadavres en état de putréfaction, même après une longue période d'inhumation.

Les bacilles conservent leurs caractères de culture, leur virulence, et leur résistance éventuelle à la streptomycine.

Peu de travaux ont été consacrés à la recherche systématique du bacille tuberculeux dans les cadavres des sujets silicotiques. En 1936, A. Dufourt, Josserand, E. Martin et A. Policard (1) ont tuberculisé le cobaye en inoculant des fragments de poumon présentant des nodules silicotiques

(3) F. Caujolle, M. Lesbre et D. Meynier, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1091.

(1) *Soc. Médicale Hôpitaux Lyon*, séance du 14 janvier 1936.

sans lésion tuberculeuse évidente. C. M. Fletcher [2] a observé 30 % de résultats positifs par culture et inoculation de fragments de fibrose pulmonaire massive. Par contre, H. J. Leu [3] n'a pu mettre en évidence de bacilles dans les formations nécrotiques silicotuberculeuses.

Nous rapportons ici le résumé de recherches effectuées avec la collaboration de Michel Fabre et Cyr Voisin. Elles ont porté sur 93 cadavres de mineurs de charbon, âgés de 50 à 55 ans, autopsiés à des délais variant entre 24 h et 210 jours après la mort. Dans tous les cas, sauf trois, les cadavres étaient en état de putréfaction très avancée. Il s'agissait d'expertises médico-légales pour fixer l'imputabilité du décès à la silicose.

Sur chaque cadavre, un ganglion interbronchique et plusieurs fragments de masses tumorales intraparenchymateuses ont été prélevés. Chacun de ces prélèvements a été examiné, comparativement, au point de vue histologique et bactériologique. Il a été effectué systématiquement une culture sur six tubes de milieu de Lowenstein, après broyage et traitement par la technique de Petroff à la soude; dans la plupart des cas, il a été procédé à l'inoculation au cobaye des produits traités; l'inoculation n'a pu être pratiquée pour huit cadavres.

Des essais d'inoculation directe, sous protection d'antibiotique, ne nous ont pas donné de résultats satisfaisants.

L'étude a porté sur 307 fragments, dont un certain nombre n'ont été examinés qu'après une conservation de quelques jours à 318 jours en glacière à + 4°.

L'étude histologique a pu être effectuée d'une manière satisfaisante, dans tous les cas, malgré la putréfaction et des délais d'inhumation parfois très prolongés. Quant à l'étude bactériologique, elle a pu fournir des résultats valables dans la plupart des cas : le nombre de cultures contaminées a été infime, et la mortalité des cobayes par infection non tuberculeuse peu élevée (6,4 %).

La preuve de l'infection tuberculeuse a été apportée par la culture ou l'inoculation pour 19 cadavres. Dans un cas, l'inoculation a été positive après 64 jours d'inhumation et, dans un autre, après 14 jours d'inhumation et 318 jours de conservation en glacière.

Il s'agissait de bacilles tuberculeux de type humain, à morphologie, propriétés tinctoriales et caractères de culture classiques. Leur virulence pour le cobaye était normale. L'étude de la sensibilité aux antibiotiques a révélé, dans 7 cas, une résistance à la streptomycine qui était, pour deux souches, de 1000 Unités.

Sur les 93 cadavres, 17 étaient des mineurs dont l'expectoration avait

---

(2) *Brit. Med. J.*, 1, 1949, p. 1065.

(3) *Schw. Zschr. Tbk.*, 10, 1953, p. 447-466.

contenu des bacilles tuberculeux. L'étude anatomopathologique a confirmé l'existence de lésions tuberculeuses indiscutables. La présence de bacilles de Koch a pu être mise en évidence, par culture ou inoculation, pour sept de ces cadavres, soit pour 41,1 % d'entre eux.

Dans les 76 autres cas, il s'agissait de sujets chez lesquels la bacilloscopie avait été négative, ou n'avait pas été pratiquée avant la mort. On peut les diviser en trois groupes, selon les résultats histologiques :

a. Sujets avec lésions tuberculeuses folliculaires typiques : 18 cas. La preuve de la bacillose a été administrée pour 5 autopsies, soit dans 27,7 % des cas;

b. Sujets avec lésions tuberculeuses atypiques (amas lymphoïdes enserrés dans la fibrose) : 13 cas. La culture ou l'inoculation se sont révélées positives dans 3 cas, soit dans 23 % des cas;

c. Sujets sans lésions tuberculeuses histologiques : 45 cas. Il a été retrouvé des bacilles, d'ailleurs uniquement par inoculation, chez 4 sujets, soit dans 8,8 % des cas.

Il est intéressant de souligner que, parmi ces 4 prélèvements positifs, 2 provenaient de ganglions, et que, dans l'ensemble, sur 50 ganglions thoraciques examinés, dix fois la culture ou l'inoculation ont montré la présence de bacilles tuberculeux viables, alors qu'il s'agissait cependant de cadavres très putréfiés.

Précisons que pour les pièces de 12 cadavres, dont les cultures avaient été négatives, la preuve d'une infection tuberculeuse n'a pu être apportée par l'inoculation, soit que celle-ci n'ait pas été pratiquée, soit que les animaux inoculés aient succombé prématurément.

Signalons enfin que, compte tenu de ces réserves, sur les 307 prélèvements examinés, la concordance des résultats histologiques et bactériologiques a été totale pour 156 pièces, soit dans 51,4 % des cas, ce qui, d'après l'abaque de Wilkes, représente un pourcentage absolu de 42 à 46 % des cas.

PATHOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Les formes infra-rickettsiennes des rickettsies démontrées par la culture en membrane vitelline*. Note de MM. **Paul Giroud**, **Jean Jadin**, **Francis Roger** et **Andrea Contini**, transmise par M. Jacques Tréfouël.

Les rickettsies du groupe boutonneux pourpré cultivées dans l'œuf, à une température d'incubation supérieure à la température optima de culture, se présentent sous forme d'éléments punctiformes analogues à ceux de la psittacose. Il s'agit donc d'éléments infra-rickettsiens. L'inoculation de ces éléments provoque, cependant, chez l'animal-test la maladie typique avec culture de rickettsies classiques.

Les conceptions concernant les rickettsies sont en évolution. L'opinion classique en faisait des agents non filtrables. Seul, un groupe (groupe Coxiella) se comportait différemment.

Et, cependant, faisant il y a plus de 20 ans, des cultures de rickettsies sur fragments d'organes, sérum-tyrode, en fiole d'Erlenmeyer (souche murine, épidémique, boutonneuse), nous avions cherché à les filtrer sur bougie de porcelaine Chamberland L. 3. Celle-ci arrête les bactéries et laisse passer les éléments virulents cultivés, puisque des cobayes de contrôle, inoculés par voie péritonéale avec de grosses doses de filtrat, faisaient des hyperthermies, avec cependant des incubations prolongées, et des réactions scrotales. Des frottis montraient des rickettsies typiques dans les organes.

Nous avons déjà insisté sur les diverses morphologies que peuvent présenter les rickettsies évoluant dans le milieu qu'elles contaminent. Avec R. Panthier (1), nous avions montré qu'à côté d'éléments bacillaires typiques, il y avait des corps homogènes et des éléments punctiformes. Ces mêmes éléments se retrouvent non seulement dans le typhus épidémique, mais pour la souche murine, le groupe boutonneux pourpré, le groupe oriental et même la fièvre Q.

Comme nous l'avons montré (2), les corps homogènes ont les mêmes propriétés que les noyaux des bactéries et des rickettsies. Traités par l'hydrolyse acide, ils apparaissent au milieu de zones optiquement vides comme des granules, de petites sphères ou des fragments de coupole, démontrant ainsi la différence d'épaisseur de ces éléments. A côté de ces corps de grande taille (plusieurs microns), les éléments punctiformes ont la même taille que des éléments du groupe de la psittacose.

Lorsqu'il s'agit de culture pulmonaire, on peut toujours penser que ces éléments correspondent aux agents virulents des maladies spontanées de la souris (virus de pneumonie, par exemple). Cependant, on peut éviter cet écueil en employant des souris de race sélectionnée, en dehors de tout milieu contaminé. Mais, pour éliminer d'une façon absolue cette possibilité, nous avons eu recours à la culture sur membrane vitelline pour prouver l'origine rickettsienne indubitable des éléments punctiformes.

Ces constatations sont valables pour toutes les rickettsies, mais elles sont tout particulièrement nettes pour le groupe boutonneux pourpré. En effet, il suffit de conserver à une température particulière les œufs infectés pour voir disparaître les éléments bacilliformes et voir ceux-ci remplacés par des éléments punctiformes analogues à ceux de la psittacose.

Des œufs de poule incubés sept jours à 38°, sont inoculés et conservés à la température de 37-38°. La mortalité maxima survient vers le 5-7e jour. Dans les frottis de membrane vitelline, on ne voit aucune rickettsie mais seulement des éléments punctiformes. Des passages successifs œuf-œuf

(1) P. Giroud et R. Panthier, *Comptes rendus*, 213, 1941, p. 462.

(2) P. Giroud et Wen Pin Wei, *C. R. Soc. Biol.*, 144, 1950, p. 794.

permettent d'entretenir dans les mêmes conditions ces éléments punctiformes et de leur conserver le même pouvoir pathogène pour l'embryon. Apparemment, il n'y a pas d'éléments du groupe boutonneux pourpré, mais cet agent pathogène est mis en évidence d'une façon indiscutable par l'inoculation péritonéale au mérion et au cobaye. Les mérions et les cobayes font une fièvre boutonneuse typique, avec hyperthermie, réaction scrotale, exsudat vaginal, hypertrophie de la rate et rupture possible de cet organe. On peut mettre aussi en évidence des lésions pulmonaires. Les frottis de l'exsudat vaginal, du péritoine pariétal, de l'exsudat de la rate, mettent en évidence des éléments épais, extrêmement colorés, cultivant en masse dans le protoplasme des cellules ou à l'intérieur même des noyaux, ce qui est le propre des agents du groupe boutonneux pourpré.

Reprenant cette souche œuf, conservée sous forme d'éléments punctiformes, forme infra-rickettsienne, le passage sur œufs incubés à 34° permet de voir réapparaître sur la membrane vitelline, les rickettsies classiques.

Un antigène préparé avec les suspensions de corps punctiformes, forme infra-rickettsienne, est agglutiné exactement dans les mêmes conditions et aux mêmes taux qu'une suspension de rickettsies classiques cultivées sur membrane vitelline.

CANCÉROLOGIE. — *Cancérisation de la vessie à l'aide de phénazines chez des rats.* Note de M. **Georges Rudali**, Mme **Huguette Chalvet** et M. **François Winternitz**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

En insérant des boulettes de paraffine ou de cholestérol contenant une phénazine dans la vessie de rats on produit des tumeurs de cet organe.

Les cancers professionnels de la vessie chez les ouvriers de l'industrie des colorants chimiques, et dont les premiers cas furent observés par L. Rehn (1) sont en général attribués à l'absorption prolongée de naphtylamines. Du point de vue expérimental, plusieurs auteurs semblèrent apporter une confirmation de cette hypothèse en produisant des tumeurs de la vessie chez des animaux recevant de la β-naphtylamine industrielle par la voie buccale (2), (3), (4), (5). Bonser et coll. (6) et D. B. Clayson (7)

(1) *Arch. klin. Chir.*, 50, 1895, p. 588.
(2) W. Schar, *Le Cancer*, 7, 1930, p. 205.
(3) S. Perlmann et W. Staehler, *Z. f. urolog. Chir.*, 36, 1932, p. 139.
(4) W. C. Hueper, F. Wiley et H. D. Wolfe, *J. industr. Hyg.*, 20, 1938, p. 69.
(5) G. M. Bonser, *J. Path. Bact.*, 55, 1943, p. 1.
(6) G. M. Bonser, D. B. Clayson, J. W. Jull et L. N. Pyrah, *Brit. J. Cancer*, 6, 1952, p. 412.
(7) *Brit. J. Cancer*, 7, 1953, p. 460.

admirent de leur côté que le véritable agent cancérogène pour l'homme comme pour les animaux ne serait pas la β-naphtylamine mais son métabolite hydroxylé en position 1, forme sous laquelle elle s'élimine dans les urines.

De notre côté nous admîmes comme A. Hamilton ([8]) et plus récemment R. A. M. Case et J. T. Pearson ([9]) que ces tumeurs seraient en réalité provoquées par des impuretés dont certains produits de base de l'industrie chimique — l'aniline, les naphtylamines, les toluidines, les xylidines, etc. — contiennent en général un taux très élevé. Il en est ainsi de la phénazine (impureté de l'aniline) et des dibenzophénazines (impuretés des naphtylamines), que nous suspectons d'être les agents étiologiques réels de ces cancers professionnels.

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES. — *a*. Trois composés ont été étudiés. La phénazine, la 1.2.3.4-dibenzophénazine et la 1.2.5.6-dibenzophénazine, dont les synthèses ont été effectuées dans les Laboratoires de l'Institut de Chimie de Montpellier (Directeur, Professeur M. Mousseron). Les boulettes dont on s'est servi pour ces expériences contenaient 15 % d'une des trois phénazines dans un excipient (cholestérol ou paraffine fusible à 56°). Elles pesaient en moyenne 10 mg.

b. Les animaux employés dans nos expériences étaient des rats Wistar des deux sexes, âgés de 3 mois environ au moment de l'intervention. La technique opératoire fut celle décrite par E. Picard ([10]) et récemment utilisée par J. W. Jull ([11]) : la boulette est introduite par cystostomie dans la cavité vésicale de l'animal anesthésié; on l'y abandonne jusqu'à la mort de l'animal.

150 animaux environ servirent à ces expériences. La mortalité post-opératoire a été inférieure à 9 %. La plupart des expériences ne sont pas encore terminées et dans chacun des lots il y a encore des survivants dont l'observation continue.

RÉSULTATS. — *Phénazine*. — 22 rats traités; 12 sont encore en vie aujourd'hui plus de 400 jours après l'insertion. Les 10 autres animaux moururent entre le 226e et le 486e jour. Parmi eux, 5 présentèrent des tumeurs dont la première fut notée chez un animal sacrifié le 227e jour pour des hématuries.

1.2.3.4-*dibenzophénazine*. — 19 animaux traités; 11 furent sacrifiés ou moururent, parmi eux 7 portaient des tumeurs multiples de la vessie.

([8]) *J. industr. Hyg.*, 3, 1921, p. 16.

([9]) *C. R. 2e Congrès Intern. Biochimie*, Paris, 1952, p. 464.

([10]) *Ann. Soc. scient. Bruxelles*, 57, 1937, p. 139.

([11]) *Brit. J. Cancer*, 5, 1951, p. 236.

La première de ces tumeurs fut observée le 102e jour; 8 animaux sont encore en vie aujourd'hui, 350 à 410 jours après le début de l'expérience.

1.2.5.5-*dibenzophénazine.* — 29 animaux traités : aujourd'hui, 14 animaux morts dont 10 présentèrent des tumeurs, la première ayant été observée le 165e jour; 15 animaux sont encore vivants après 370-400 jours.

Méthylcholanthrène. — Le nombre initial des animaux de ce lot a été de 26; 12 parmi eux sont morts ou ont été sacrifiés entre le 152e et le 450e jour; 4 animaux porteurs de tumeur furent observés, dont le premier le 253e jour. Les 14 survivants sont aujourd'hui, après 400 jours, encore en observation.

Paraffine. — 14 rats reçurent des insertions avec des boulettes de paraffine seule; 9 parmi eux sont encore en vie après 425 jours. Aucun des 5 autres, morts entre le 210e et le 400e jour n'a présenté de tumeur à l'autopsie.

Cholestérol. — 11 animaux reçurent dans la vessie des boulettes de cholestérol pur; 8 parmi eux sont encore en vie aujourd'hui après 410 jours. Aucun des 3 autres (morts les 312e, 375e et 397e jours) n'a présenté de tumeur.

Conclusions. — Parmi 35 rats ayant reçu l'insertion dans la vessie d'une boulette contenant une phénazine, 22 présentèrent à l'autopsie des tumeurs multiples de cet organe. En revanche, 4 animaux seulement parmi les 12 ayant reçu des boulettes contenant du méthylcholanthrène ont développé des tumeurs. Aucun des 8 témoins traités par l'excipient seul n'a présenté de tumeur.

Ces expériences montrent le pouvoir cancérogène de certaines phénazines pour la vessie du Rat. En ce qui concerne la pathogénie des cancers professionnels de la vessie, il convient maintenant d'étudier l'action des naphtylamines et des autres produits précédemment incriminés soigneusement débarrassées des phénazines.

La séance est levée à 16 h 20 m.

L. B.



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 2 MAI 1955.

PRÉSIDENCE DE M. Louis FAGE.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Ministre de l'Éducation nationale** adresse ampliation des décrets en date du 12 avril 1955, portant approbation des élections que l'Académie a faites de Sir **Harold Spencer Jones** et de M. **Selman A. Waksman**, pour occuper, dans la Section des Associés étrangers, deux des places nouvellement créées.

Il est donné lecture de ces décrets.

M. **Théodore de Karman**, élu Associé étranger le 14 février 1955, est introduit en séance par M. le Secrétaire perpétuel pour les Sciences mathématiques et physiques.

M. le **Président** lui remet la médaille de Membre de l'Institut et l'invite à prendre place parmi ses Confrères.

M. **Charles Jacob** signale à l'Académie la présence de M. **William Bernard Robinson King**, « Woodwardian Professor » de géologie à l'Université de Cambridge. M. le Président lui souhaite la bienvenue et l'invite à prendre part à la séance.

Notice nécrologique sur Albert Einstein,
par M. **Louis de Broglie**.

Une des plus grandes lumières du monde scientifique de notre temps vient de s'éteindre : **Albert Einstein**, qui était depuis 1933 Associé étranger de notre Académie, est mort le 18 avril dernier à Princeton aux États-Unis où il vivait retiré depuis une vingtaine d'années.

Albert Einstein était né à Ulm en Wurtemberg le 14 mars 1879. Il fit ses premières études à Munich où son père dirigeait une petite usine élec-

trique, puis après un assez court séjour en Italie, il alla poursuivre ses études supérieures au Polytechnicum de Zurich. Bien qu'il eut montré des aptitudes en Mathématiques et en Physique, rien ne faisait alors présager l'extraordinaire génie scientifique dont il allait bientôt faire preuve. S'étant marié, il entre, pour gagner sa vie, au Bureau fédéral des brevets de Berne. Cette situation modeste lui laissant d'assez larges loisirs, il en profite pour approfondir les questions de Physique qui l'intéressent.

Et c'est alors que se produit un événement scientifique vraiment rare dans l'histoire de la science. En 1905, ce jeune homme de 26 ans, encore inconnu, donne trois fois de suite la preuve d'un génie scientifique hors de pair. Il publie, en effet, au cours de cette même année trois Mémoires dans les *Annalen der Physik* qui ont eu une importance capitale dans l'évolution de la science contemporaine.

Dans l'un de ces Mémoires, il jette les bases de la théorie de la Relativité qui devait rendre son nom à jamais célèbre. Ayant longuement réfléchi sur les difficultés que rencontrait, depuis le résultat négatif de la célèbre expérience de Michelson, le développement de l'Électrodynamique des corps en mouvement, connaissant les travaux profonds, mais incomplets, qu'avaient faits sur ce difficile problème des hommes comme Lorentz et Henri Poincaré, Albert Einstein aperçoit la solution de l'énigme dans une conception toute nouvelle des relations des notions d'espace et de temps. Analysant avec profondeur les procédés de mesure des longueurs et des durées, il en tire une interprétation nouvelle de la transformation de Lorentz et des apparences connues sous le nom de « contraction de Lorentz-Fitzgerald » et de « ralentissement des horloges » qui lui sont liées. Reconstruisant sur cette base l'électrodynamique des corps en mouvement, il aboutit aussi à construire une Dynamique nouvelle impliquant la variation de la masse avec la vitesse qui contient la Dynamique classique de Newton comme première approximation pour les vitesses faibles par rapport à la vitesse de la lumière dans le vide. Einstein signalera bientôt, et c'est un point capital que Paul Langevin avait aussi très bien aperçu, que l'une des conséquences les plus importantes de cette nouvelle Dynamique est le « principe de l'inertie de l'énergie » suivant lequel tout corps doué de masse renferme une énergie interne proportionnelle à sa masse. La matière apparaissait dès lors comme le réservoir d'une immense quantité d'énergie immobilisée et l'on pouvait concevoir l'espoir d'arriver un jour à puiser dans ce réservoir. Ainsi la possibilité, aujourd'hui réalisée, de libérer l'énergie contenue dans les noyaux d'atomes peut-elle être considérée comme ayant pour base le principe de l'inertie de l'énergie qui a d'ailleurs eu un rôle considérable dans tout le développement de la Physique nucléaire.

Un second Mémoire écrit par Einstein en 1905 contenait une étude très originale des phénomènes de fluctuations prévues par la Thermodynamique

statistique et des lois du mouvement brownien. Je n'insisterai pas sur ce Mémoire peut-être un peu moins important que les deux autres, mais qui a cependant joué un très grand rôle dans les recherches qui s'opéraient alors sur la constitution atomique de la matière et en particulier dans celles qui ont rendu célèbre le nom de notre illustre et regretté Confrère Jean Perrin.

Le troisième Mémoire d'Einstein introduisait une véritable révolution dans nos idées sur la constitution de la lumière. Parmi les énigmes non résolues sur lesquelles se penchait alors le monde savant, figurait l'explication de l'effet photoélectrique, ce phénomène qui consiste en une expulsion d'électrons par un métal sous l'action d'une lumière de fréquence suffisamment élevée. La théorie ondulatoire de la lumière, qui s'était imposée aux physiciens depuis l'œuvre géniale d'Augustin Fresnel, vieille de près d'un siècle, et qui avait pris ensuite la forme de la théorie électromagnétique de Maxwell-Lorentz, ne permettait aucunement de comprendre l'origine et les caractéristiques de l'effet photoélectrique. Le jeune Einstein connaissait bien les travaux de Max Planck, antérieurs de quelques années dans lesquels l'illustre savant avait introduit en Physique l'idée, alors toute nouvelle de quantum d'action : il fut ainsi amené à l'idée très hardie d'introduire la conception des quanta dans la théorie de la lumière et de supposer qu'il existe dans les ondes lumineuses des concentrations d'énergie que l'on peut nommer corpuscules ou quanta de lumière et que nous nommons aujourd'hui photons. Précisant cette intuition, en admettant en accord avec les idées de Planck, que chaque corpuscule de lumière contient une énergie proportionnelle à la fréquence de l'onde, il obtient ainsi une explication quantitative des lois de l'effet photoélectrique. Cette magnifique découverte théorique qui posait dans toute son acuité le redoutable problème du dualisme des ondes et des corpuscules devait, en 1922, valoir à son auteur le prix Nobel de Physique.

De 1905 à 1913, Albert Einstein, encore jeune, mais déjà très célèbre, parvient, non sans quelque peine car il n'avait pas suivi la filière régulière, à pénétrer dans l'Université. Il enseigne la Physique théorique à Zurich, à Prague, puis de nouveau à Zurich. Enfin en 1913, il est nommé professeur à l'université de Berlin aux côtés de Planck, Nernst et autres savants illustres qui avaient souhaité l'avoir pour collègue. Dans cette période, son activité de chercheur reste très grande et il publie fréquemment des Mémoires assez courts, mais où s'affirme toujours la profondeur d'une pensée fine et pénétrante. Presque tous se rapportent aux trois grands sujets qu'il avait abordés en 1905 : Relativité, Thermodynamique statistique, Quanta.

La guerre de 1914 éclate. Resté de nationalité suisse, Einstein n'a pas à y participer, mais il tient à marquer son refus d'adhérer au manifeste des

Intellectuels allemands qui rendait la France responsable du conflit mondial. C'est au cours de ces années pénibles qu'Einstein, travaillant dans la solitude au milieu de l'Allemagne en guerre, a pu mettre définitivement au point cette magnifique généralisation de ses idées primitives sur la Relativité qu'on a nommée la théorie de la Relativité générale. La Relativité sous sa forme primitive, la Relativité restreinte, n'était applicable qu'aux systèmes en mouvement rectiligne et uniforme. Pour donner aux idées relativistes toute leur ampleur, il fallait s'affranchir de cette restriction. Pour le faire, Einstein s'est inspiré de l'idée essentielle que toutes les lois de la Physique doivent pouvoir s'exprimer par des relations « covariantes », c'est-à-dire ayant même forme mathématique quel que soit le système de référence utilisé, quelles que soient les variables d'espace-temps employées. Le nouvel éclair de génie d'Einstein au cours de cette généralisation de ses idées primitives fut d'apercevoir la possibilité d'obtenir une interprétation géométrique des forces de gravitation tout à fait analogue à celle qu'on peut donner des forces d'inertie et des forces centrifuges, De ces vues profondes, est sortie la célèbre théorie de la gravitation d'Einstein. S'appuyant sur la théorie des espaces courbes de Riemann. Einstein interprète les forces de gravitation comme dues à la courbure de l'espace-temps, montre que la théorie de Newton est contenue dans la sienne à titre de première approximation et prévoit un certain nombre de phénomènes astronomiques nouveaux dont l'existence a pu être vérifiée. Cette théorie restera l'un des plus beaux monuments de la Physique mathématique du XXe siècle.

On sait que l'on peut, en prolongeant le même effort de pensée, parvenir à des théories cosmologiques, nécessairement assez aventureuses, qui tentent de se représenter l'Univers dans son ensemble. Einstein a fait diverses tentatives dans ce sens, notamment en considérant un type d'Univers à symétrie cylindrique. L'une des plus curieuses de ces théories cosmologiques a été, on le sait, celle de l'Univers en expansion due à Lemaitre que beaucoup d'astronomes considèrent comme fournissant l'explication de l'extraordinaire phénomène de la récession des nébuleuses.

Pendant cette période de sa vie, Einstein n'a pas perdu de vue la théorie des quanta. Il en suivait avec attention le développement et avait notamment en 1917 publié de profondes réflexions sur le lien qui unit la formule du rayonnement noir de Planck et la loi des fréquences de Bohr. Il fut aussi en 1925 le premier à souligner l'importance des idées nouvelles de la Mécanique ondulatoire à peine naissante et à dégager les caractéristiques de la nouvelle statistique quantique qu'on nomme aujourd'hui la statistique de Bose-Einstein.

Mais la gloire est l'ennemie de la méditation. Devenu très célèbre, lauréat du prix Nobel, Einstein est fréquemment dérangé dans ses travaux.

Préoccupé par divers problèmes sociaux, il sort parfois de sa retraite pour paraître sur l'arène politique. Il milite notamment en faveur du mouvement sioniste dont il devait voir, à la fin de sa vie, triompher les efforts. Puis une période d'épreuves commence pour lui : l'avènement du régime hitlérien en Allemagne l'oblige à s'expatrier, abandonnant ses habitudes et ses biens. Après un court séjour en Belgique, il est accueilli par les États-Unis renonçant à occuper la chaire que le Collège de France lui avait offerte.

Dans le calme de l'Institut des hautes études de Princeton, il peut reprendre ses travaux. Il les consacre presque exclusivement à l'étude des théories unitaires qui tentent d'englober dans un formalisme géométrique unique le champ gravifique et le champ électromagnétique. Il a fait dans cette direction des tentatives très diverses dont la plus intéressante, bien qu'incomplète cependant, paraît être celle qu'il mit au point dans ses dernières années.

Albert Einstein semble avoir achevé sa vie dans un certain état de tristesse et d'isolement. Sans parler de la maladie qui le mina lentement, sans parler des inquiétudes que lui inspirait l'avenir de l'humanité à l'aurore de cette « ère atomique » qu'on pouvait considérer comme une lointaine conséquence de ses premiers travaux sur l'inertie de l'énergie, il se sentait isolé parmi les physiciens de notre temps parce qu'il n'avait jamais admis l'interprétation probabiliste et indéterministe de la Mécanique ondulatoire et du dualisme des ondes et des corpuscules qui a prévalu depuis 25 ans. Avec courage, car il se sentait presque seul contre tous, il n'a pas cessé de protester contre cette interprétation et de lui opposer des objections. L'avenir dira s'il a eu tort de s'obstiner dans cette attitude ou si, au contraire, il a été plus clairvoyant que tous ses contradicteurs.

Albert Einstein n'est plus : il laisse dans la science contemporaine un vide impossible à combler. Aussi sensible et compatissant aux misères humaines qu'il était physicien génial, il nous laissera le souvenir d'une belle et lumineuse figure de grand inspiré de la science.

RADIOÉLECTRICITÉ. — *Mesure de l'absorption non déviative des ondes radioélectriques dans l'ionosphère.* Note de M. **Pierre Lejay**, Mlle **Geneviève Pillet** et M. **René Chezlemas**.

L'évaluation, classique, de l'absorption par le rapport d'amplitude des échos successifs 1F et 2F, ou par le rapport d'amplitude d'un écho de jour et de nuit, soulève *a priori* des objections qui peuvent faire douter de la validité des résultats obtenus : les deux composantes dues au dédoublement magnétoionique (qu'on observe généralement en bloc), subissent en effet des absorptions inégalement variables; la présence éventuelle de la couche E_s entraîne une

dispersion de l'énergie mal déterminée tant dans le parcours ascendant qu'au retour des ondes vers le sol; les irrégularités de la couche réfléchissante provoquent des étalements ou des concentrations de l'énergie très différentes pour le premier écho et pour le second, puisque, lors de la première réflexion sur l'ionosphère, l'énergie se trouve régulièrement répartie sur la surface réfléchissante, tandis que pour la seconde réflexion, elle parvient notablement troublée par la réflexion diffuse subie au sol.

Dans le dessein d'atténuer ces causes d'erreurs, nous avons utilisé un dispositif dû en partie à S. Estrabaud permettant, après élimination d'une des composantes magnétoioniques (atténuation de 20 db de l'onde non désirée), d'enregistrer directement en décibels l'amplitude moyenne des échos pendant un intervalle fixé par la constante de temps du récepteur, de l'ordre de quelques dixièmes de seconde. La réponse du récepteur est rendue indépendante de la largeur de la fenêtre électronique découpant les impulsions reçues; l'étalonnage du récepteur est assuré au moyen d'un générateur étalonné, en fonction de la valeur *du champ*. La présence ou l'absence de E_s est notée.

Malgré ces précautions, les enregistrements successifs des échos sur 3,4 Mc/s, exécutés à Domont (Seine-et-Oise), et principalement ceux de l'écho 2F, révèlent souvent, dans la journée tout au moins, de larges fluctuations; des variations lentes, à quelques minutes d'intervalle, sont également observées.

Les résultats suivants résultent d'observations qui ont été faites à chaque heure du jour pendant une dizaine de minutes; les échos 1F et 2F ont été enregistrés chacun pendant 30 s alternativement; occasionnellement, les échos E_s ont également été enregistrés en vue d'une étude ultérieure de l'influence, considérable, de cette couche.

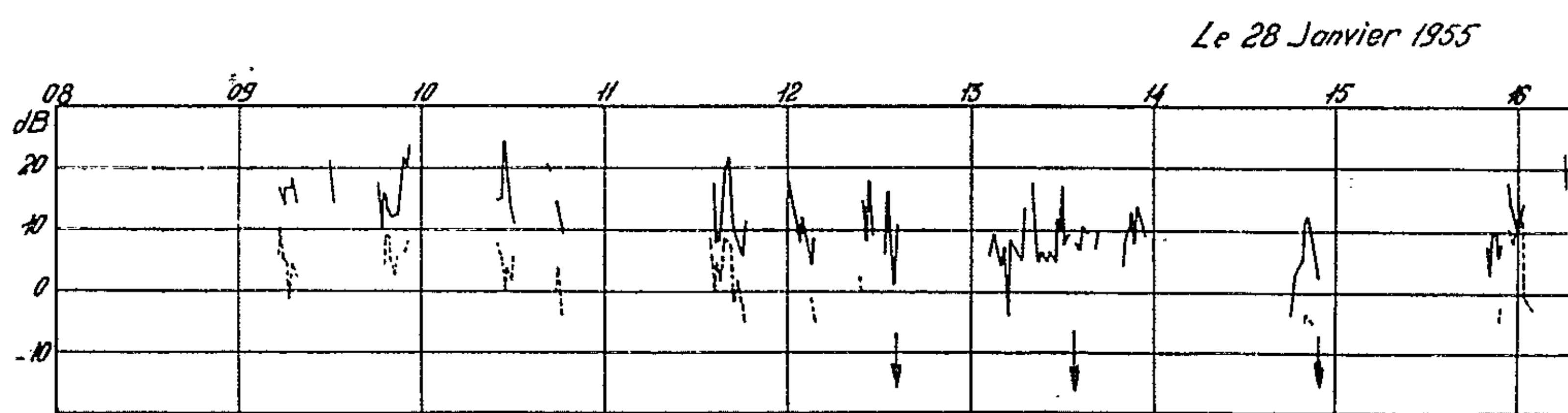


Fig. 1. Amplitude des échos 1F et 2F.
1F ——— 2F ....

A titre d'exemple, les valeurs médianes de chaque observation de 30 s de 1F et 2F (uniquement en l'absence de E_s) sont portées sur la figure 1, sur laquelle on remarquera la variation diurne.

Supposant E_s absent, en désignant par K et K′ les coefficients de réflexion de l'ionosphère et du sol, par E_0 le champ de l'émetteur à la distance-unité, et en posant l'influence de l'absorption sous la forme $e^{-\alpha x}$, on peut écrire les

valeurs E_1 et E_2 du champ de deux échos successifs :

$$E_1 = K\frac{E_0}{2h'}e^{-\alpha x}; \qquad E_2 = K^2K'\frac{E_0}{4h'}e^{-2\alpha x},$$

d'où

$$\log E_1 + (\log E_1 - \log E_2) = \log E_0 - \log k' - \log h'. \tag{1}$$

On voit que si l'on ajoute à l'amplitude E_1, mesurée en décibels, du premier écho, la différence en décibels des amplitudes des échos 1 et 2, on obtient, à une constante près, le champ, en décibels, qui serait reçu à la hauteur h' de la couche réfléchissante, en l'absence d'absorption.

Si la couche réfléchissante était à une altitude h' constante, les points représentatifs du résultat en fonction du temps, devraient donc s'aligner sur une horizontale ; il n'en est ainsi qu'en moyenne. Les écarts, ε qui dépassent parfois 10 db, ne peuvent être attribués à des variations de hauteur de la couche réfléchissante, ni aux erreurs de lecture des enregistrements ni aux variations de puissance de l'émetteur ou de sensibilité du récepteur. Ils sont donc nécessairement dus aux effets de focalisation de l'ionosphère ou aux variations rapides de l'absorption qui surviennent au cours de mesures successives effectuées sur 1 F et 3 F.

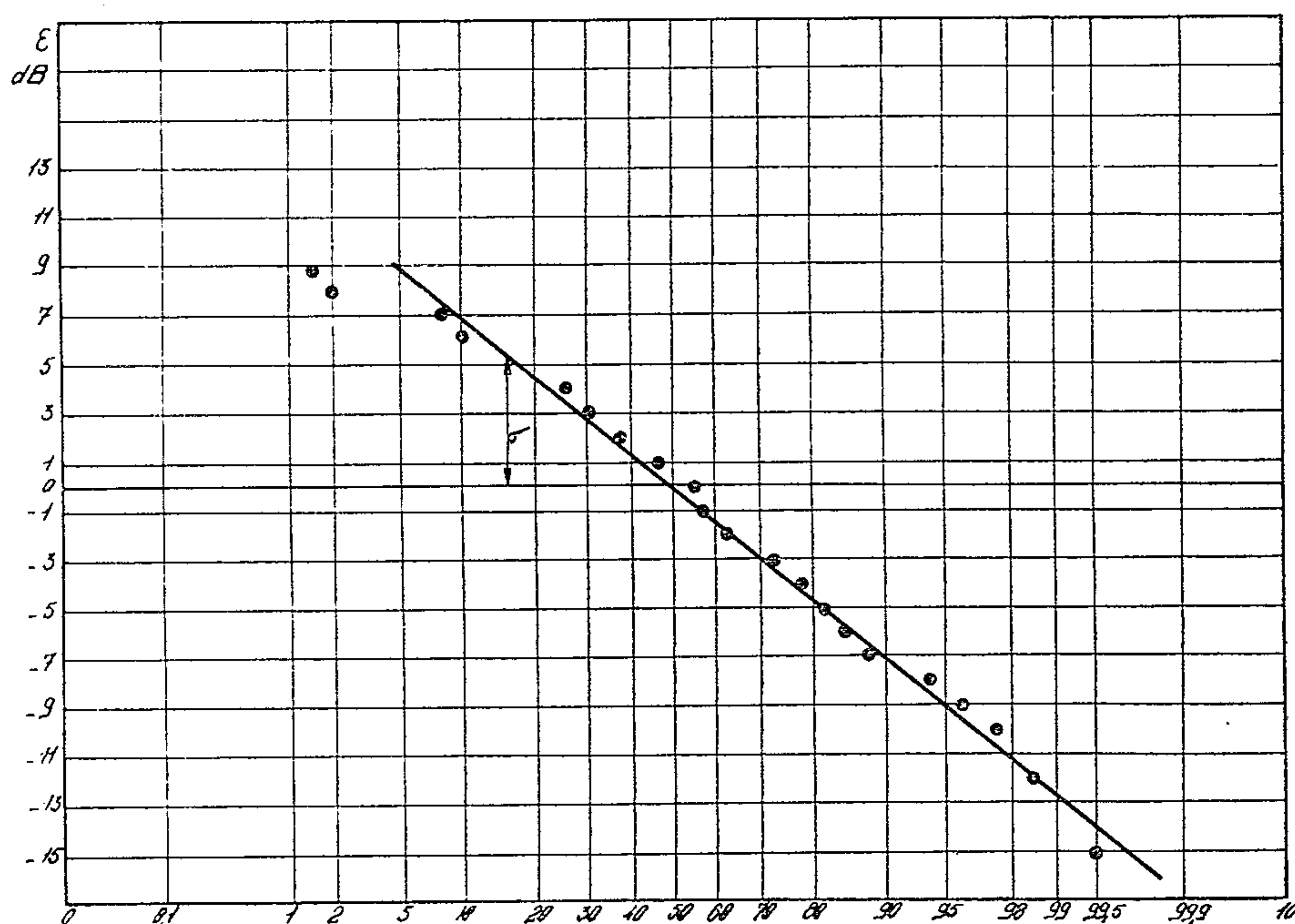


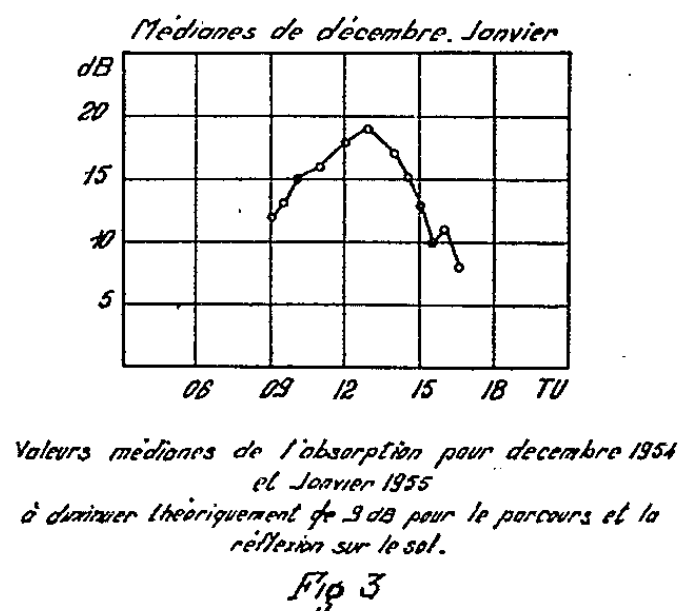
Fig. 2. Répartition des écarts ε à la médiane en fonction du pourcentage des cas observés

Nous essayerons de discriminer ces deux causes par les considérations suivantes : les fluctuations dues aux focalisations par l'ionosphère doivent

donner lieu à des écarts accidentels de l'amplitude répartis suivant une loi de Rayleigh. C'est bien ce qu'on observe si l'on porte sur un graphique logarithmique le pourcentage du temps pendant lequel les valeurs du champ de l'écho 1 F ont été dépassées, en fonction de ces valeurs portées en ordonnées.

Les variations lentes au contraire, si elles ont pour cause des fluctuations de l'absorption, doivent correspondre à une répartition « log normale » des écarts ε. En effet, si α n'est pas constant, il doit apparaître dans le deuxième membre de l'expression (1) un terme supplémentaire de la forme $(\alpha_1 - \alpha_2)x$, sujet a fluctuations. Or, c'est précisément ce qu'on constate, avec une précision inattendue. Si l'on porte sur un graphique de probabilités normales, en ordonnées les écarts ε exprimés en décibels, et en abscisses les pourcentages des cas où la valeur ε est dépassée, les points s'alignent presque parfaitement (*fig.* 2).

Dans ces conditions, on peut penser que la méthode utilisée est susceptible de fournir des valeurs médianes correctes de l'absorption et, dans des circonstances favorables, une valeur instantanée valable; l'examen des courbes diurnes montre au contraire qu'une seule mesure faite à midi, ne durant que quelques minutes, ne peut donner une valeur représentative de l'état de l'ionosphère, remarque déjà formulée par Ochs [1], en raison des larges fluctuations.



Valeurs médianes de l'absorption pour decembre 1954 et Janvier 1955 à diminuer théoriquement de 9 dB pour le parcours et la réflexion sur le sol.

Fig 3

Les valeurs médianes conclues pour chaque heure du jour pour décembre 1954 et janvier 1955 sont portées sur la figure 3. Si l'on admet pour la variation de l'absorption une loi en $(\cos \chi)^n$ en fonction de la distance zénithale χ du Soleil, la valeur la plus vraisemblable de n serait de l'ordre de 0,3, résultat semblable à celui qu'ont obtenu Davies et Hagg pour la même période de l'année, à une latitude plus élevée [2].

---

(1) A. von Ochs, *Arc. der Elec. Übertragung*, 1954, p. 535-544.

(2) K. Davies et E. L. Hagg, *J. Atmos. Terr. Phys.*, 6, n° 1, 1955, p. 18-32.

M. **Louis Fage**, délégué de l'Académie, avec plusieurs de ses confrères, à l'Assemblée générale de l'**Union internationale des Sciences biologiques**, qui s'est tenue à Rome du 12 au 16 avril, sous la présidence du Professeur Hörstadius d'Upsala, fait un compte rendu sommaire de cette réunion.

L'Union a procédé à certaines modifications de ses statuts et a adjoint au Bureau deux Membres de chacune de ses trois divisions (Zoologie, Botanique, Biologie générale) formant ainsi un Comité exécutif de dix Membres. Sur le rapport de sa section de Génétique, elle a transmis au Conseil international des Unions un vœu, émis à l'unanimité, invitant le Conseil, après consultation des organismes compétents et en particulier des Académies des Sciences des différents pays adhérents, à rédiger un rapport sur les effets nocifs éventuels des radiations de toute nature sur les êtres vivants (hommes, plantes et animaux), ce rapport devant avoir la plus large diffusion. Parmi les colloques dont l'Union a accepté le patronage, M. Fage signale celui relatif à la Biologie comparée des espèces marines dans les différents districts de leur aire de répartition, qui se tiendra à la Station biologique de Roscoff au mois de juin 1956.

M. Fage note l'excellent accueil réservé aux Membres de cette Assemblée par les autorités italiennes et annonce que la prochaine Assemblée générale aura lieu à Londres en 1958, à l'occasion du Congrès international de Zoologie.

M. **Edmond Sergent** adresse en hommage à l'Académie les tomes I et II de la *Notice sur l'Institut Pasteur d'Algérie*, dont il est le Directeur.

Les Ouvrages suivants sont présentés :

par M. **Robert Courrier** : *La Progénèse. Facteurs préconceptionnels du développement de l'enfant*, sous la direction de Raymond Turpin. Préface de Robert Debré.

par M. **Joseph Pérès** : Paolo Dore. *Origini e funzione dell' Istituto e della Accademia delle Scienze di Bologna*.

par M. **Louis Fage** : Une collection de vues de Rome, dessinées et gravées par Giambattista Piranesi.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

Traité de physique théorique et de physique mathématique. V. *Principes de mécanique analytique*, par André Mercier. D'après les Notes recueillies et mises au point par Pierre Wilker.

ALGÈBRE. — *Sur les équations et les systèmes linéaires dans les anneaux associatifs*. II. Note (*) de M. **Orlando Villamayor**, transmise par M. Arnaud Denjoy.

Condition de résolubilité d'un système linéaire par extension de l'anneau des coefficients. Étude de certains anneaux particuliers.

Dans cette Note, nous utiliserons les définitions et les notations de la Note précédente.

Dans l'ensemble V^m de tous les vecteurs $\alpha=(a_1, \ldots, a_m)$, $\gamma=(b_1, \ldots, b_m)$ (où les $a_i \in A$ et les $b_i \in A$) l'on définit le produit scalaire $(\alpha, \gamma)=\sum_1^m a_i b_i$. Étant donné un ensemble de vecteurs $\mathfrak{A}=\{\alpha_j\}$ $(\alpha_j \in V^m)$, soit $O_{\mathfrak{A}}^g$ l'ensemble de tous les vecteurs $\xi \in V^m$ tels que $(\xi, \alpha_j)=0$ pour tout $\alpha_j \in \mathfrak{A}$.

Étant donné un système de m équations avec n inconnues $\sum_{j=1}^n a_{ij}x_j=b_i$ $(1 \leqq i \leqq m)$, nous appellerons *ensemble de vecteurs attaché au système* donné, l'ensemble $\mathfrak{A}=\{(a_{1j}, a_{2j}, \ldots, a_{mj})\}$ $(1 \leqq j \leqq n)$ et nous poserons $\gamma=(b_1, b_2, \ldots, b_m)$.

Théorème. — *La condition nécessaire et suffisante pour qu'un système d'équations linéaires* $\sum_{j=1}^n a_{ij}x_j=b_j$ $(i \in A)$ *soit résoluble est que* $O_{\mathfrak{A}}^g \subseteq O_{\mathfrak{B}}^g$ *pour les ensembles* $\mathfrak{A}$, $\mathfrak{B}=\{\gamma\}$, *attachés à chaque sous-ensemble fini d'équations.*

Dans les anneaux commutatifs, pour qu'un système ait solution dans une extension commutative, cette condition, trivialement nécessaire, est suffisante seulement dans le cas d'une inconnue et dans quelques autres cas particuliers; cependant, tout anneau commutatif peut être plongé dans un autre où cette condition soit suffisante en général.

Définition. — A est dit *semi-corps à droite* (resp. à gauche) si toute équation résoluble de la forme $ax=b$ (resp. $xa=b$) a une solution dans A; et un *semi-corps* si toute équation linéaire résoluble à une inconnue a une solution dans A; A est un *semi-corps complet à droite* (resp. à gauche) si tout système résoluble d'équations de la forme $a_jx=b_j$ (resp. $xa_j=b_j$) a une solution dans A, et il s'appelle *semi-corps complet* si tout système résoluble d'équations linéaires à une inconnue, a une solution dans A.

Les définitions indiquées par A. A. Albert [1], aussi bien que les noms

(*) Séance du 18 avril 1955.

[1] *Annals of Math.*, 39, 1938, p. 669-682.

d'anneau de Boole, de corps, de p-anneau de Mc Coy-Montgomery ([5]) et d'algèbre et d'anneau de Frobenius et quasi de Frobenius ([3]), ([6]), ([7]) sont des cas particuliers de la définition précédente.

Théorème. — *Dans toute extension algébrique simple d'un semi-corps commutatif, tous les éléments sont algébriques.*

Nous appelons p-équation toute équation qui possède une propriété quelconque p, et A est un anneau p-fermé si toute p-équation résoluble à coefficients dans A, a au moins une solution dans A. On démontre :

Théorème. — *Tout anneau peut être plongé dans un anneau p-fermé.*

Corollaire. — *Tout anneau peut être plongé : a. dans un semi-corps à droite (à gauche) : b. dans un semi-corps ; c. dans un semi-corps complet à droite (à gauche) ; d. dans un semi-corps complet ; e. dans un anneau algébriquement fermé.*

En faisant usage de la définition de fermeture algébrique et d'idéaux vectoriels donnée par M. Hall ([2]), on démontre :

Théorème. — *Un anneau A est un semi-corps à droite (resp. à gauche) si et seulement si tout idéal principal à droite (resp. à gauche) est fermé, et il est un semi-corps complet à droite (resp. à gauche) si et seulement si tout idéal vectoriel principal à droite (resp. à gauche) est fermé (le cas de dimension infinie y inclus).*

Une fois démontré que tout homomorphisme d'un idéal à gauche (à droite) est équivalent à la résolubilité d'un système d'équations linéaires, les résultats d'Ikeda-Nakayama ([4]) et de M. Hall ([2]) impliquent que dans un semi-corps complet à droite (à gauche) tout système d'équations linéaires à droite (à gauche) à un ensemble fini d'inconnues, a une solution dans lui-même.

Théorie des groupes. — *Les relations caractéristiques des bases du second ordre du groupe symétrique.* Note ([*]) de Mlle **Sophie Piccard**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

On sait que le groupe symétrique $\mathfrak{S}_n$ de degré $n \geqq 4$ est défini comme un groupe abstrait par deux éléments générateurs a, b liés par les relations (1) à (5). Nous montrons que la relation (4) est une conséquence de (1), (2), (3) et (5) et nous indiquons un système minimum de $n-1$ relations caractéristiques de tous les représentants indépendants ([1]) des bases du second ordre du groupe $\mathfrak{S}_n$ ($n = 3, 4, 5$).

([2]) *Annals of Math.*, 40, 1939, p. 360-369.

([3]) M. Ikeda, *Osaka Math. Journal*, 3, 1951, p. 227-235.

([4]) *Proc. Amer. Math. Society*, 5, 1954, p. 15-19.

([5]) *Duke Math. Journal*, 3, 1937, p. 455-459.

([6]) T. Nakayama, *Annals of Math.*, 40, 1939, p. 611-633.

([7]) Nakayama-Ikeda, *Osaka Math. Journal*, 2, 1950, p. 7-12.

([*]) Séance du 25 avril 1955.

([1]) *Voir* S. Piccard, *Sur les bases du groupe symétrique*, Paris, Vuibert, 1946, p. 9 et 98-101.

E. H. Moore a montré que deux éléments a, b liés par les relations

$$a^n = 1, \tag{1}$$

$$b^2 = 1, \tag{2}$$

$$(ba)^{n-1} = 1, \tag{3}$$

$$(baba^{-1})^3 = 1 \tag{4}$$

$$(ba^i ba^{-i})^2 = 1, \qquad (i = 2, 3, \ldots, n-2, n \geqq 4), \tag{5}$$

engendrent un groupe simplement isomorphe au groupe $\mathfrak{S}_n$. Montrons que la relation (4) est une conséquence de (1), (2), (3) et (5). De (5), (1) et (2) résulte sans peine

$$ba^i ba^{-i} = a^i ba^{-i} b, \tag{6}$$

$$ba^{-i} ba^i = a^{-i} ba^i b, \qquad (i = 2, 3, \ldots, n-2). \tag{7}$$

D'autre part, de (3), (2) et (1) résulte aussitôt

$$(ba)^{n-1} = (ab)^{n-1} = (a^{-1}b)^{n-1} = (ba^{-1})^{n-1}, \tag{8}$$

$$ba = (a^{-1}b)^{n-2}, \tag{9}$$

$$(ba)^2 = (a^{-1}b)^{n-3}. \tag{10}$$

Montrons maintenant qu'on a

$$aba^{-2}(ba^{-1})^{n-3} = (a^{-1}b)^{n-3} a^{-2} ba. \tag{11}$$

On a successivement, d'après (1), (6) et (7) ([2]) :

$$\begin{aligned} aba^{-2}(ba^{-1})^{n-3} &= a[ba^{-2}ba^2]_7 a^{-3}(ba^{-1})^{n-4} = a^{-1}ba^2ba^{-3}(ba^{-1})^{n-4} \\ &= a^{-1}ba^{-1}[a^3ba^{-3}b]_6 a^{-1}(ba^{-1})^{n-5} = (a^{-1}b)^2 a^3 ba^{-4}(ba^{-1})^{n-5} = \ldots \\ &= (a^{-1}b)^{n-3}[a^{n-2}]_1 b[a^{-(n-1)}]_1 = (a^{-1}b)^{n-3}a^{-2}ba. \end{aligned}$$

Considérons maintenant le premier membre de (4) et montrons, en utilisant les relations (1), (2), (7), (9), (10) et (11), que l'on a

$$(baba^{-1})^3 = (a^{-1}b)^{n-1}. \tag{12}$$

On a successivement

$$\begin{aligned} (baba^{-1})^3 &= [ba]_9 ba^{-1}(baba^{-1})^2 = (a^{-1}b)^{n-3}a^{-1}[b^2]_2 a^{-1}(baba^{-1})^2 \\ &= (a^{-1}b)^{n-3}a^{-2}(baba^{-1})^2 = (a^{-1}b)^{n-4}a^{-1}[ba^{-2}ba^2]_7 a^{-1}ba^{-1}baba^{-1} \\ &= (a^{-1}b)^{n-4}a^{-3}ba^2(ba^{-1})^2 baba^{-1} = (a^{-1}b)^{n-5}a^{-1}[ba^{-3}ba^3]_7 a^{-1}(ba^{-1})^2 baba^{-1} \\ &= (a^{-1}b)^{n-5}a^{-4}ba^3(ba^{-1})^3 baba^{-1} = \ldots = [a^{-(n-1)}]_1 b[a^{-1(n-2)}]_1 (ba^{-1})^{n-2}[ba]_9 ba^{-2} \\ &= aba^{-2}(ba^{-1})^{n-2}(a^{-1}b)^{n-2}ba^{-1} = [aba^{-2}(ba^{-1})^{n-3}]_{11} ba^2 b(a^{-1}b)^{n-3}ba^{-1} \\ &= (a^{-1}b)^{n-3}a^{-2}b[aba^{-2}(ba^{-1})^{n-3}]_{11}[b^2]_2 a^{-1} = (a^{-1}b)^{n-3}a^{-2}b[(a^{-1}b)^{n-3}]_{10}a^{-2}baa^{-1} \\ &= (a^{-1}b)^{n-3}a^{-2}b(ba)^2 a^{-2}b = (a^{-1}b)^{n-3}a^{-2}[b^2]_2 aba^{-1}b = (a^{-1}b)^{n-1}. \end{aligned}$$

Or, de (12), (8) et (3) résulte la relation (4) qui est donc bien une conséquence de (1), (2), (3) et (5). C. Q. F. D.

([2]) Le symbole $[A]_i$ indique qu'on appliquera à la composition A de a et b la relation (i), $i = 1, 2, \ldots$.

D'autre part, dans les relations (5), il suffit de poser $i = 2, 3, \ldots, n/2$, si n est pair et $i = 2, 3, \ldots, (n-1)/2$, si n est impair.

On trouve des systèmes variés de relations caractéristiques en partant de bases indépendantes ([2]) du groupe $\mathfrak{S}_n$. Nous avons prouvé que toute base du groupe $\mathfrak{S}_n (n = 3, 4, 5)$ peut être caractérisée par $n-1$ relations indépendantes. Nous donnons ci-après les divers systèmes de $n-1$ relations caractéristiques indépendantes que nous avons obtenu pour tous les représentants des bases a, b du groupe $\mathfrak{S}_n (n = 3, 4, 5)$. Certains de ces systèmes sont connus.

Groupe $\mathfrak{S}_3$:

(1) $b^2 = 1, \quad baba^{-2} = 1,$

(2) $b^2 = 1, \quad ba(ba^{-1})^2 = 1.$

Groupe $\mathfrak{S}_4$:

(1) $a^3 = 1, \quad b^2 = 1, \quad (ba)^4 = 1;$

(2) $a^4 = 1, \quad b^2 = 1, \quad (ba)^3 = 1;$

(3) $a^4 = 1, \quad b^3 = 1, \quad (b^2a)^2 = 1;$

(4) $a^4 = 1, \quad b^3 = 1, \quad (ba)^2 = 1,$

(5) $a^4 = 1, \quad ba^2b^{-3}a^2 = 1, \quad baba^3b^{-1}a^3 = 1.$

Groupe $\mathfrak{S}_5$:

(1) $a^4 = 1, \quad b^2 = 1, \quad (ab)^5 = 1, \quad (aba^2ba^2b)^2 = 1.$

(2) $a^4 = 1, \quad b^3 = 1, \quad a^2b^2abab^2a^2b = 1, \quad (ba^2ba)^2 = 1.$

(3) $a^4 = 1, \quad b^3 = 1, \quad (ba)^4 = 1, \quad b^2a^2bab^2aba^2 = 1,$

(4) $a^4 = 1, \quad b^3 = 1, \quad (ba^2)^2 = 1, \quad (ba)^6 = 1.$

(5) $a^4 = 1, \quad b^2 = 1, \quad (ba^2)^3 = 1, \quad (ab)^6 = 1.$

(6) $a^4 = 1, \quad b^6 = 1, \quad baba^2b^3a^2 = 1, \quad a^3b^3ab^5ab^3 = 1.$

(7) $a^4 = 1, \quad b^6 = 1, \quad (a^3b^2)^2 = 1, \quad abab^3a^3b^3 = 1.$

(8) $a^4 = 1, \quad b^6 = 1, \quad (ab)^2 = 1, \quad a^2b^2ab^2a^2b^5 = 1.$

(9) $a^4 = 1, \quad b^6 = 1, \quad (a^3b)^2 = 1, \quad abab^2a^3b^2 = 1.$

(10) $b^6 = 1, \quad b^3ab^3a^{-3} = 1, \quad ba^2ba^{-2} = 1, \quad (ba)^2ba^{-1}b^5a^{-1}ba^{-3} = 1.$

(11) $b^2 = 1, \quad ba^3(ba^{-3})^2 = 1, \quad aba^5baba^{-1}b = 1, \quad (ba^2)^2(ba^{-4})^2 = 1.$

(12) $a^6 = 1, \quad b^3 = 1, \quad (ba^4)^2 = 1, \quad (b^2a)^2b^2a^5ba^5 = 1.$

(13) $a^6 = 1, \quad b^3 = 1, \quad (ba^2)^2 = 1, \quad (ba)^2ba^5b^2a^5 = 1.$

(14) $a^6 = 1, \quad b^2a^3b^{-1}a^3 = 1, \quad (ba)^2b^{-2}a^4b^{-1}a^4 = 1, \quad ba^2bab^{-1}a^5b^{-2}a^4 = 1.$

(15) $a^6 = 1, \quad b^2 = 1, \quad (ba^4)^3 = 1, \quad (ba)^4 = 1.$

(16) $a^6 = 1, \quad b^2 = 1, \quad (ba^3ba)^2 = 1, \quad baba^2ba^4ba^2ba = 1.$

(17) $a^5 = 1, \quad b^2 = 1, \quad (ba)^4 = 1, \quad (ba^2ba^3)^2 = 1.$

(18) $a^5 = 1, \quad b^2 = 1, \quad (ba^4ba)^2 = 1, \quad (ba^2)^4 = 1,$

(19) $b^4 = 1, \quad b^3ab^3a^{-4} = 1, \quad ba^3ba^{-1}b^2a^{-1} = 1, \quad b^2a^3(b^2a^{-2})^2 = 1.$

(20) $a^5 = 1, \quad b^4 = 1, \quad (ab)^2 = 1, \quad (b^2a^2)^3 = 1.$

(21) $b^4 = 1, \quad b^3a^2b^3a^{-3} = 1, \quad baba^{-2}b^2a^{-2} = 1, \quad b^2a(b^2a^{-4})^2 = 1.$

(22) $a^5 = 1, \quad ba^2b^{-3}a^2 = 1, \quad (b^2a)^2b^{-2}a = 1, \quad (ba)^2b^{-1}a^4b^{-3}a^3 = 1.$

(23) $a^5=1, \quad b^6=1, \quad (ba^4)^2=1, \quad (b^2a^3)^2=1.$

(24) $a^5=1, \quad b^6=1, \quad (ab)^2=1, \quad (a^2b^2)^2=1.$

(25) $a^5=1, \quad b^6=1, \quad (ab^2)^2=1, \quad (a^3b)^2=1.$

(26) $a^5=1, \quad b^6=1, \quad (ba^2)^2=1, \quad (b^4a)^2=1.$

(27) $a^4=1, \quad b^4=1, \quad b^2a^2ba^2b^2a=1, \quad (ba^3)^3=1.$

(28) $a^4=1, \quad b^4=1, \quad (ba)^3=1, \quad b^2ab^2a^2b^3a^2=1.$

(29) $b^6=1, \quad a^2b^2a^{-4}b^2=1, \quad a^5ba^{-1}b=1, \quad baba^{-2}b^3a^{-2}=1.$

(30) $a^6=1, \quad abab^{-5}=1, \quad b^4a^2b^{-2}a^2=1, \quad ab^2a^2b^{-1}a^4b^{-2}=1.$

(31) $b^6=1, \quad (ab^3)^2=1, \quad ba^3ba^{-3}=1, \quad baba^{-2}b^5a^{-2}=1.$

ANALYSE SYMBOLIQUE. — *Cycloïde et spirale de Cornu.*

Note (*) de M. **Maurice Parodi**, présentée par M. Henri Villat.

Considérons une cycloïde dont le rayon du cercle générateur est égal à l'unité ; ses équations paramétriques s'écrivent :

$$x = t - \sin t, \qquad y = 1 - \cos t$$

En prenant leurs transformées au sens de Laplace, il vient

$$(1) \qquad x(t) \supset \frac{1}{s^2(s^2+1)}, \qquad y(t) \supset \frac{1}{s(s^2+1)}.$$

Considérons maintenant une spirale de Cornu d'équations paramètriques

$$X(t) = C(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^t \frac{\cos u}{\sqrt{u}}\, du,$$

$$Y(t) = S(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^t \frac{\sin u}{\sqrt{u}}\, du$$

Nous avons

$$(2) \qquad \begin{cases} X(t) = C(t) \supset \dfrac{1}{2s} \dfrac{\left(\sqrt{s^2+1}-s\right)^{-\frac{1}{2}}}{\sqrt{s^2+1}}, \\[2ex] Y(t) = S(t) \supset \dfrac{1}{2s} \dfrac{\left(\sqrt{s^2+1}-s\right)^{\frac{1}{2}}}{\sqrt{s^2+1}}. \end{cases}$$

Comparant (1) et (2), il apparaît immédiatement les relations

$$(3) \qquad \begin{cases} x(t) = t - \sin t = 4 \displaystyle\int_0^t C(t-\tau) S(\tau)\, d\tau, \\[2ex] y(t) = 1 - \cos t = 4 \dfrac{d}{dt} \displaystyle\int_0^t C(t-\tau) S(\tau)\, d\tau. \end{cases}$$

(*) Séance du 25 avril 1955.

Nous obtenons ainsi l'expression du produit de composition des intégrales de Fresnel.

D'autre part, les relations (3) établissent une correspondance ponctuelle entre les points d'une spirale de Cornu et ceux d'une cycloïde.

Comme la tangente en un point conrant de la cycloïde fait avec l'axe des abscisses un angle égal à t, il est facile de préciser certains points en correspondance sur les deux courbes.

En raison des symétries nous supposons $t \geqq 0$, conformément à (2) d'ailleurs.

Les points de rebroussement de la cycloïde correspondent aux points de la spirale en lesquels la tangente est horizontale et la concavité tournée vers le haut.

Les sommets des arches de la cycloïde correspondent aux points de la spirale où la tangente est horizontale et la concavité tournée vers le bas.

Les points de la cycloïde d'ordonnées égales au rayon du cercle générateur correspondent aux points de la spirale en lesquels la tangente est verticale.

Il apparaît ainsi qu'à chaque arche de la cycloïde correspond une spire de la spirale, une spire étant définie comme la portion de cette courbe comprise entre deux points consécutifs où la tangente est horizontale et la concavité tournée vers le haut.

Notons qu'en dérivant deux fois les relations (3), il vient

$$\sin t = 4\,\frac{d^2}{dt^2}\int_0^t \mathrm{C}(t-\tau)\mathrm{S}(\tau)\,d\tau.$$

$$\cos t = 4\,\frac{d^3}{dt^3}\int_0^t \mathrm{C}(t-\tau)\mathrm{S}(\tau)\,d\tau,$$

relations qui établissent une correspondance ponctuelle entre les points d'une spirale de Cornu et ceux du cercle unité.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Les prolongements d'un espace fibré différentiable.* Note (*) de M. **Charles Ehresmann**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Cette Note fait suite à deux Notes antérieures (1). Un espace muni d'un groupoïde d'opérateurs est considéré comme un espace fibré généralisé. Prolongement d'un groupoïde différentiable. Structure fibrée des prolongements d'un espace fibré différentiable.

1. *Une généralisation de la notion de structure fibrée.* — Soit E un espace muni d'un groupoïde d'opérateurs Φ vérifiant les axiomes suivants :

(*) Séance du 25 avril 1955.

(1) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1762; 240, 1955, p. 397.

1° Étant donnés $z \in E$, $\theta \in \Phi$, $\theta' \in \Phi$, chacun des composés $\theta'(\theta z)$ et $(\theta'\theta)z$ est défini si et seulement si $\theta'\theta$ et θz sont définis. Lorsqu'ils sont définis, on a $\theta'(\theta z) = (\theta'\theta)z$.

2° Si e est une unité de Φ et si ez est défini, on a $ez = z$.

3° Tout $z \in E$ peut être composé avec au moins un $\theta \in \Phi$ et tout $\theta \in \Phi$ peut être composé avec au moins un $z \in E$.

Soit B l'ensemble des unités de Φ. Soit $a(\theta)$ l'unité à droite, $b(\theta)$ l'unité à gauche de $\theta \in \Phi$. Il existe alors une unité $p(z)$ bien déterminée telle que $p(z)z$ soit défini. On a ainsi deux projections a et b de Φ sur B et une projection p de E sur B. Le composé θz est défini si et seulement si $a(\theta) = p(z)$ et alors on a $b(\theta) = p(\theta z)$.

La structure ainsi définie par Φ sur E sera appelée *structure fibrée* (généralisée) *associée* à Φ, de base B et ayant comme fibres les images réciproques par p des points de B. Soit K l'ensemble des $\theta \in \Phi$ tels que $\theta z = z$ pour tout z vérifiant la condition $p(z) = a(\theta)$. K est un *sous-groupoïde distingué* de Φ, d'un type particulier. Les classes θK, qui coïncident avec les classes $K\theta$, forment le groupoïde quotient Φ/K. C'est un groupoïde d'opérateurs sur E qui sera appelé *groupoïde principal* de la structure fibrée considérée. Les structures fibrées associées à Φ/K seront dites associées à la structure fibrée considérée sur E.

Si E et Φ sont munis de structures topologiques, il convient d'ajouter l'axiome de continuité pour les fonctions $\theta \to \theta^{-1}$, $(\theta', \theta) \to \theta'\theta$, $(\theta, z) \to \theta z$ et p. Il en résulte la continuité des applications a et b. En particulier on a un espace fibré ordinaire à groupe structural topologique G lorsque B (supposé connexe) admet, au voisinage de tout $x \in B$, un relèvement local dans Φ défini par une fonction continue $u \to \theta_u$, où u appartient à un voisinage de x et $\theta_u \in \Phi$, telle que $a(\theta_u) = x$ et $b(\theta_u) = u$. L'espace fibré principal associé sera le sous-espace H de Φ/K formé par les classes θK telles que $a(\theta) = x$; le groupe G sera le sous-groupe de Φ/K formé par les classes θK telles que $a(\theta) = b(\theta) = x$.

2. *Les prolongements d'un espace fibré différentiable.* — La structure fibrée associée à Φ sera dite de *classe* r lorsque les fonctions $\theta \to \theta^{-1}$, $(\theta', \theta) \to \theta'\theta$, $(\theta, z) \to \theta z$ et p sont de classe r. Alors a et b seront aussi de classe r.

Soit $X \in \tilde{\mathfrak{I}}^r(B, \Phi)$ tel que $aX = j^r_x =$ r-jet de l'application identique de B de source $x = \alpha(X)$ et tel que $bX \in \tilde{\Pi}^r(B)$; [par définition le composé de X avec une application f de classe r de Φ dans un autre espace est $fX = (j^r_0 f)X$, où $\theta = \beta(X)$]. L'ensemble des X ainsi définis forme un groupoïde $\tilde{\Phi}^r$, appelé *prolongement non holonome* d'ordre r de Φ. Le composé $X'X$ de deux éléments de $\tilde{\Phi}^r$ est $(X'bX).X$, ce produit étant défini par prolongement non holonome de la loi de composition de Φ. Les unités de $\tilde{\Phi}^r$ sont les éléments j^r_x, où $x \in B$. L'inverse de X est $\sigma X(bX)^{-1}$, où σ désigne l'application $\theta \to \theta^{-1}$ de Φ sur Φ.

Soit j^r_z le r-jet de l'application identique de E de source $z \in$ E et supposons $x = p(z)$. Désignons par Xj^r_z le composé $(Xj^r_z p).j^r_z$, obtenu par prolongement non holonome de la loi de composition $(\theta, z) \to \theta z$. C'est un élément de $\tilde{\Pi}^r(E)$, de source z et de but $z' = \theta z$. L'espace des couples (X, z), où $p(z) = \alpha(X)$, forme un groupoïde pour la loi de composition $(X', z')(X, z) = (X'X, z)$. L'application $(X, z) \to Xj^r_z$ est une représentation continue de ce groupoïde sur un sous-groupoïde $\tilde{\Psi}^r$ de $\tilde{\Pi}^r(E)$.

Soit E' un prolongement de E relatif à $\tilde{\Psi}^r$. Si $z' \in$ E' se projette sur $z \in$ E le composé $(Xj^r_z)z'$ est défini; il peut se noter Xz' et sera fonction continue de (X, z'). Ceci définit $\tilde{\Phi}^r$ comme groupoïde d'opérateurs sur E' et démontre le théorème suivant, analogue au théorème de transitivité des prolongements :

Théorème. — *Si* E *est un espace fibré de classe r associé à* Φ, *tout prolongement de* E *relatif à* $\tilde{\Psi}^r$ *est un espace fibré de base* B *associé à* $\tilde{\Phi}^r$.

Le prolongement semi-holonome $\bar{\Phi}^r$ (resp. *holonome* Φ^r) de Φ est le sous-groupoïde de $\tilde{\Phi}_r$ formé d'éléments de $\bar{\mathcal{J}}^r(B, \Phi)$ [resp. $\mathcal{J}^r(B, \Phi)$]. L'application $(Xz) \to Xj^r_z$ fait correspondre à $\bar{\Phi}^r$ un sous-groupoïde $\bar{\Psi}^r$ de $\bar{\Pi}^r(E)$, et à Φ^r un sous-groupoïde Ψ^r de $\Pi^r(E)$. Ceci démontre :

Corollaire 1. — *Tout prolongement de* E *relatif à* $\bar{\Psi}^r$ (resp. Ψ^r) *est un espace fibré de base* B *associé à* $\bar{\Phi}^r$ (resp. Φ^r). *En particulier tout prolongement ordinaire d'ordre r de* E [c'est-à-dire relatif à $\Pi^r(E)$] *est un espace fibré associé à* Φ^r.

Soit E un espace fibré ordinaire de classe r à groupe structural de Lie G. Soit Φ le groupoïde principal associé (groupoïde des isomorphismes de fibre sur fibre). Le sous-groupoïde de Φ formé par les éléments θ tels que $a(\theta)$ et $b(\theta)$ appartiennent à un voisinage de $x \in$ B est isomorphe au sous-groupoïde de $\Phi_0 = R^n \times R^n \times G$ formé par les éléments $(u', u, s) \in U \times U \times G$, où U est un voisinage de l'origine de R^n, $n = \dim B$. La loi de composition du groupoïde Φ_0 est $(u'', u', s')(u', u, s) = (u'', u, s's)$, où $u, u', u'' \in R^n$ et $s', s \in G$. Le prolongement Φ^r_0 s'identifie à $R^n \times R^n \times L^r_n \times T^r_n(G)$, muni de la loi de composition :

$$(u'', u', y', S')(u', u, y, S) = (u'', u, y'y, S'y':S),$$

où $y', y \in L^r_n$; $S', S \in T^r_n(G)$, considéré avec sa structure de groupe. Soit G^r_n le sous-groupe de Φ^r_0 formé par les éléments (o, o, y, S). C'est un groupe isomorphe à $L^r_n \times T^r_n(G)$ avec la loi de composition $(y', S')(y, S) = (y'y, S'y':S)$.

Corollaire 2. — *Tout prolongement d'ordre r de* E (*ou relatif à* Ψ^r) *est un espace fibré de base* B *et de groupe structural* G^r_n.

En remplaçant L^r_n et $T^r_n(G)$ par $\bar{L}^r_n$ et $\bar{T}^r_n(G)$, on définit de façon analogue un groupe $\bar{G}^r_n$. De même, en utilisant des jets non holonomes, on définit un groupe $\tilde{G}^r_n$. Tout prolongement de E relatif à $\bar{\Psi}^r$(resp. $\tilde{\Psi}^r$) sera un espace fibré de base B et de groupe structural $\bar{G}^r_n$ (resp. $\tilde{G}^r_n$).

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur les pressions de radiation des ondes de viscosité.* Note (*) de MM. **René Lucas** et **Julien Guelfi**, présentée par M. Louis de Broglie.

La mise en mouvement harmonique de glissement d'une surface plane en contact avec un fluide visqueux provoque l'apparition d'ondes transversales dont on donne les caractéristiques ainsi que l'expression de la pression de radiation sur une surface parallèle aux plans d'onde. Un dispositif expérimental destiné à mettre en évidence la pression de radiation est ensuite décrit.

Une surface plane animée d'un mouvement harmonique de glissement et au contact d'un fluide de viscosité η (masse spécifique ρ) donne naissance à des ondes planes de viscosité.

Si u désigne la vitesse du fluide (suivant Ox) l'équation du mouvement

$$\rho\frac{\partial u}{\partial t} = \eta\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \qquad (y,\ \text{direction normale à } Ox)$$

montre que les ondes ainsi produites se propagent avec une vitesse de phase $V = 2\sqrt{(\pi\eta\nu/\rho)}$ à laquelle correspond une vitesse de groupe $U = 2V$. Ces ondes transversales sont réduites dans le rapport de 1 à $1/l$ au bout d'un trajet égal à $y_l = \sqrt{(\eta/\pi\rho\nu)}$. Il est possible de calculer la vitesse de transport de l'énergie de ces ondes ce qui conduit à une *vitesse d'énergie égale à la vitesse de phase.*

Le problème se pose, pour ces ondes comme pour celles d'autres types, de savoir si elles peuvent exercer des actions sur les obstacles (pression de radiation) et de pouvoir mettre cette propriété expérimentalement en évidence.

Il résulte de propriétés très générales des ébranlements périodiques, et qui paraissent applicables à ces ondes que celles-ci seraient capables de provoquer une pression de radiation dont la valeur est, d'après Léon Brillouin ([1])

$$p = \frac{U}{V}E\left(\cos^2 i + \frac{\partial \log V}{\partial \log \rho}\right)$$

(i, angle d'incidence des ondes; E représente la densité d'énergie des ondes au voisinage de la paroi). Si l'obstacle sur lequel s'exerce l'action des ondes est complètement immergé dans le fluide, le terme $\frac{\partial \log V}{\partial \log \rho}$ disparaît et, pour l'incidence normale la pression devient $p = 2E$ c'est-à-dire deux fois la densité d'énergie cinétique.

Nous avons voulu soumettre au contrôle de l'expérience l'existence de cette

(*) Séance du 4 avril 1955.

([1]) L. Brillouin, *Thèse de Doctorat*, 1921, p. 420.

pression de radiation à l'aide du dispositif suivant : un double barreau d'acier est formé de deux prismes droits de section carrée de 2 cm de côté et de 20,5 cm de longueur, collés par leur petite base sur les deux faces d'un disque de céramique piézoélectrique de 4 cm de diamètre et de 0,3 cm d'épaisseur (triplet de Langevin). L'ensemble vibre à la fréquence fondamentale de 6 000 Hz grâce à un générateur entretenu.

Les vibrations transversales de viscosité étaient produites dans un bain d'huile de ricin entourant le barreau. Les faces terminales du barreau sortaient du récipient renfermant l'huile par deux fenêtres de mêmes dimensions ; l'écoulement de l'huile était rendu négligeable par la viscosité du liquide et une jointure de caoutchouc. Au voisinage des extrémités, l'allongement relatif du barreau est nul et le mouvement de glissement générateur d'ondes transversales n'est pas accompagné d'ondes longitudinales dues à l'effet Poisson. Dans cette région du barreau était disposé un pendule de torsion porteur d'une feuille de mica mince orientée parallèlement à l'axe du barreau (longueur du fil de torsion 16 cm, diamètre 170 microns). Afin d'éviter des actions électrostatiques parasites l'ensemble du montage était relié à la terre.

Dans ces conditions, l'observation a révélé une pression de radiation de faible valeur. L'amplitude des déviations obtenues n'étant pas suffisante pour une étude complète du phénomène nous avons eu recours à un thermo-relais amplificateur Kipp et Zonen.

Diverses précautions accessoires ont du être prises afin d'éviter des actions parasites (trépidations, courants aériens et effet de convection dans le liquide par variations thermiques).

AÉRODYNAMIQUE. — *Étude expérimentale de la distribution des vitesses dans une couche limite laminaire compressible.* Note de M. **Max Plan**, présentée par M. Joseph Pérès.

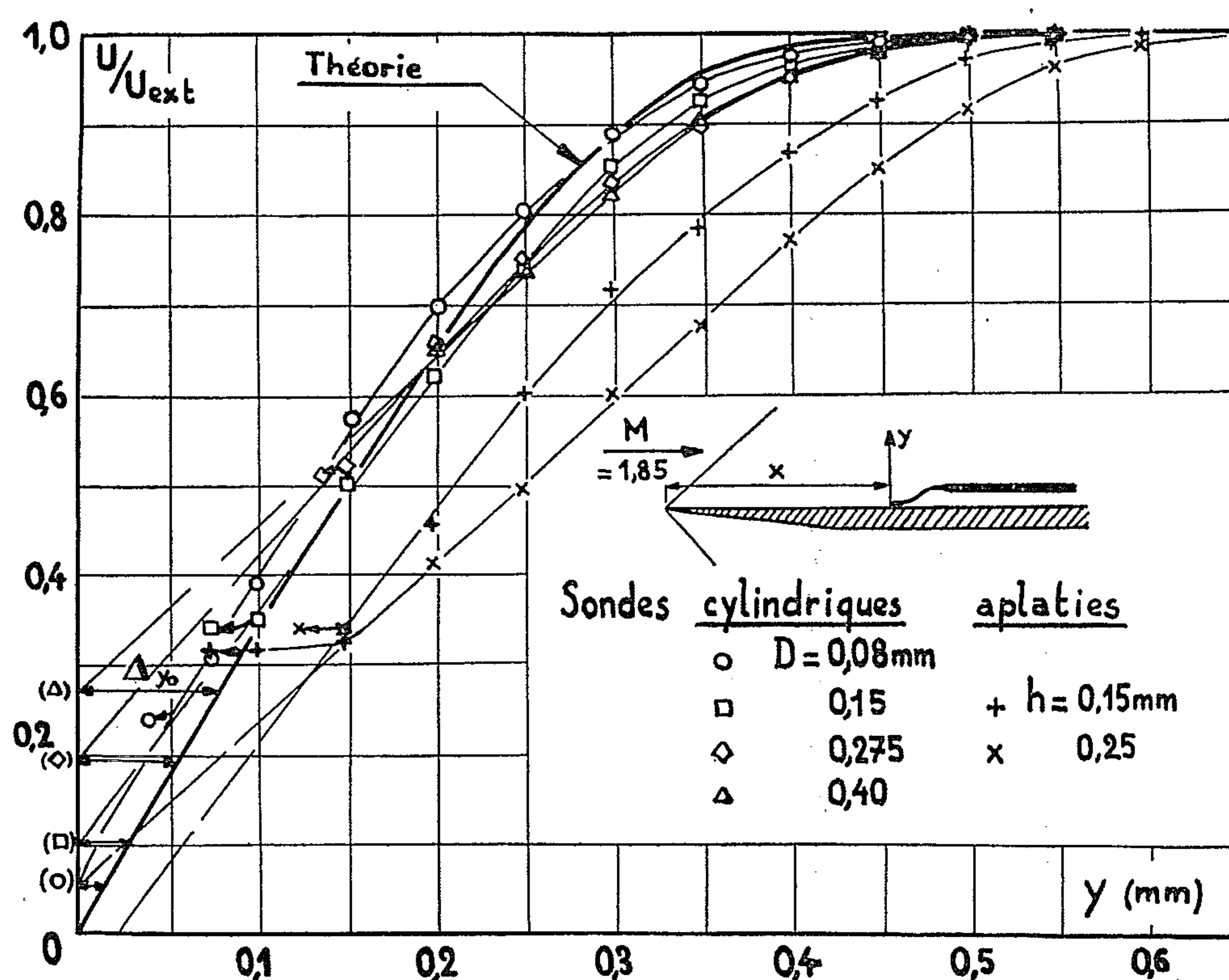
L'auteur a étudié expérimentalement l'influence de la forme et des dimensions d'une prise de pression totale dans un écoulement de fluide compressible au voisinage d'une plaque plane sur diverses maquettes ne différant que par l'acuité du bord d'attaque.

La figure montre les répartitions de vitesses obtenues à la distance $x = 60$ mm du bord d'attaque, pour la plaque présentant le bord d'attaque le plus vif (épaisseur inférieure au micron).

Quatre sondes à extrémité cylindrique ayant des diamètres extérieurs, D, respectifs de 0,08, 0,15, 0,275 et 0,4 mm et deux sondes à extrémité aplatie, de largeur commune $l = 1,5$ mm et de hauteurs, h, respectives de 0,15 et 0,25 mm, ont été essayées.

La répartition théorique figurée a été obtenue d'après la méthode de

D. R. Chapman et N. W. Rubesin (¹), choisie pour sa souplesse d'adaptation. Elle coïncide remarquablement avec les résultats théoriques les plus récents, obtenus, avec le minimum d'hypothèses simplificatrices, par utilisation d'appareils intégrateurs.



Au voisinage de la paroi, les sondes cylindriques indiquent une pression supérieure à la pression totale théorique; en particulier, l'extrapolation des distributions de vitesse donne des valeurs non nulles à la paroi. Cela s'explique par un déplacement Δy du centre effectif de la prise de pression, phénomène connu aux basses vitesses, où l'on prend $\Delta y = 0,2\,D$ (²).

Cependant, dans nos expériences, Δy n'est pas constant pour une sonde donnée, car les parties linéaires des différents profils de vitesse ne sont pas parallèles. Les répartitions obtenues avec une même sonde pour différentes valeurs de x présentent une ordonnée à l'origine inversement proportionnelle à l'épaisseur de la couche limite. Il s'ensuit que Δy_0, correspondant à cette ordonnée, est proportionnel au gradient de vitesse.

(¹) *J. Aeron. Sc.*, 16, n° 9, 1949.

(²) A. D. Young et J. M. Maas, *A. R. C. Reports and Memoranda*, septembre 1937, p. 1770.

Les valeurs relevées sur la figure indiquent que ce segment, toutes choses égales d'ailleurs, est proportionnel à D.

L'entrecroisement des profils de vitesse ne peut cependant s'expliquer par une considération de centre effectif. Il se superpose une variation du rendement de la prise de pression, explicable par une attaque oblique de la sonde due au non-parallélisme de l'écoulement au voisinage de la sonde.

Ainsi doit s'expliquer également l'incohérence apparente des valeurs obtenues pour Δy_0 avec les sondes aplaties, qui, d'autre part, semblent perturber les mesures plus que les sondes cylindriques.

2. La complexité des corrections à effectuer n'incite guère à les introduire dans les dépouillements des mesures de couche limite compressible, déjà fort pénibles.

On remarquera que la distribution indiquée par la plus petite sonde cylindrique ($D = 0{,}08$ mm) est remarquablement proche de la distribution théorique. La faiblesse des corrections à apporter ($0 < \Delta y < 0{,}02$ mm), la coïncidence des épaisseurs de couche limite et des gradients de vitesse à la paroi permettent de croire à l'identité de l'écoulement réel et de l'écoulement théorique.

3. La nécessité, pour de bonnes mesures, d'une microsonde de très faible diamètre, allonge considérablement leur durée, le temps de réponse d'une telle microsonde étant très grand. Les quinze points de mesure effectués pour le tracé d'une courbe de distribution demandent une durée de marche continue de la soufflerie supérieure à trois heures, non compris le temps de mise en régime thermique de la soufflerie. Le tracé est effectué avec des valeurs croissantes, puis avec des valeurs décroissantes de la cote y, et cela afin de vérifier, par l'identité des résultats, que, dans chaque cas, l'équilibre était atteint.

ÉLECTRICITÉ. — *Singularités de la vitesse de précipitation des particules submicroniques dans les champs électriques ionisés.* Note de M. **Marcel Pauthenier**, présentée par M. Eugène Darmois.

Les formules (1) et (3) d'une précédente Note [1] donnent respectivement les lois de charge en fonction du temps des particules supermicroniques et submicroniques dans les champs électriques ionisés parcourus par des ions unipolaires. La nouvelle loi de charge, spéciale aux particules submicroniques,

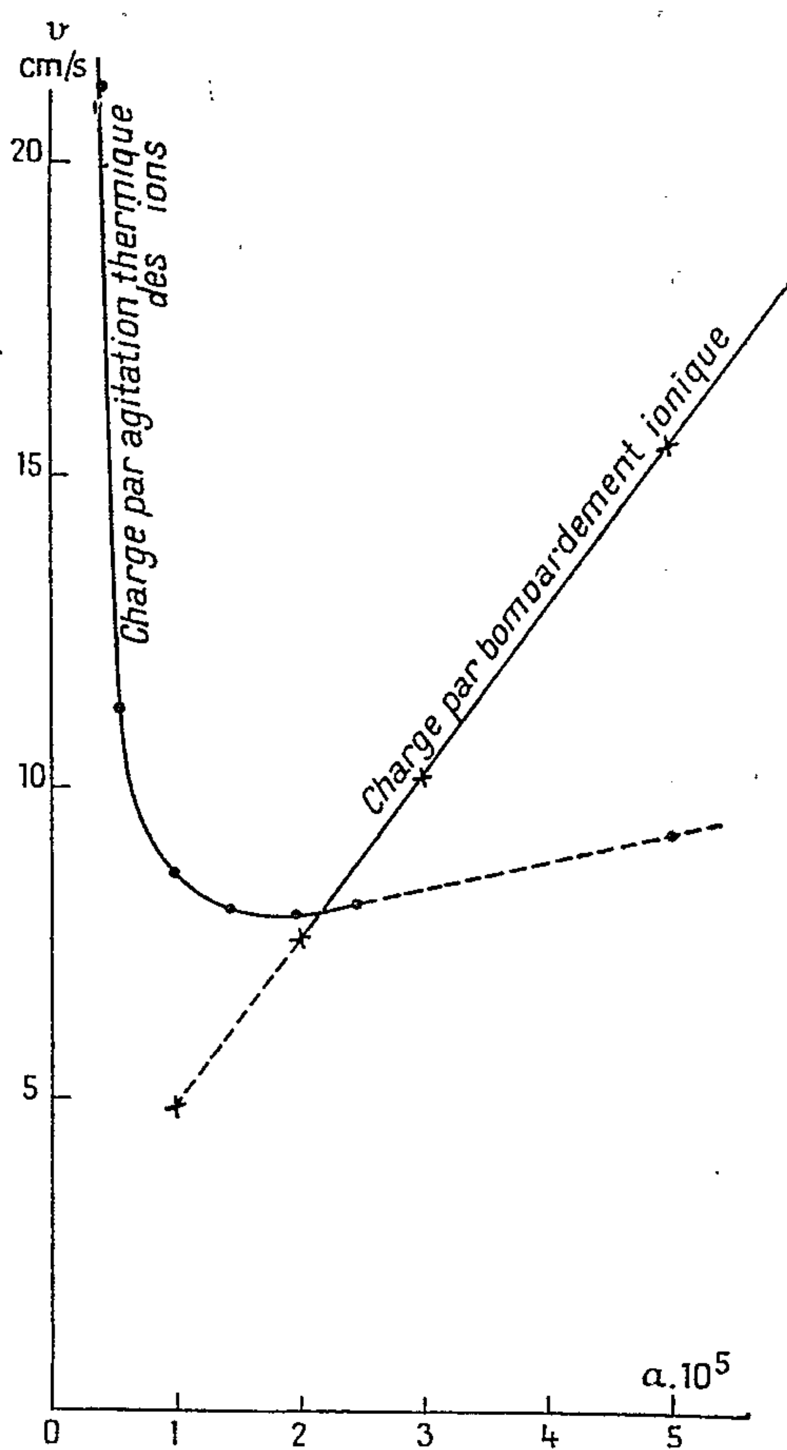
$$n = \frac{akT}{e^2}\,\mathcal{L}\left(1 + \sqrt{\frac{8\pi}{3}}\,\frac{acN_0e^2}{kT}\,\frac{\operatorname{sh}A}{A}\,t\right) \qquad (3)$$

a été calculée pour guider des recherches récentes de notre laboratoire; nous

(1) M. Pauthenier, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1610.

y introduisons le rôle du doublet induit par le champ dans la particule conductrice (une erreur typographique dans les références attribuait inexactement cette idée à Davies).

Alors que la formule (1) (bombardement ionique direct) donne *une limite de charge* pour les « grosses » particules, la loi (3) (charge par agitation thermique des ions) prévoit pour les « fines » particules (ici supposées conductrices) *une croissance logarithmique de la charge* $+ ne$ en fonction du temps. Mais il ne faut pas oublier que ce qui compte pour la précipitation électrique, c'est ce qui se passe dans les deux ou trois premières secondes qui suivent l'entrée de la particule dans le champ ionisé.



Pour les très fines particules enfin pour lesquelles $n \simeq 1$, il faut reconsidérer l'équation (2) et l'intensité du bombardement ionique $4\pi a^2$ N chocs/s : on trouve que, en général, une charge $+ e$ est acquise instantanément et que la microparticule prend *de suite une grande vitesse* qui l'élimine. On prévoit donc pour les particules submicroniques un minimum de vitesse de précipitation.

Pour synthétiser ces divers résultats, nous avons représenté pour l'air, dans la région critique du minimum, les vitesses des particules après $t = 1$ s de charge, avec les données numériques d'une étude expérimentale : $N_0 = 28.10^8$ ions/cm^3, $T = 300°$ K, $E_0 = 5100$ V/cm $= 17$ u. e. s.-c. g. s. La résistance au mouvement a été calculée par la formule de Davies. Le rayon des particules est supposé supérieur à 10^{-7} cm.

La précipitation électrique présente donc un « trou » à parois assez abruptes vers les 10^{-5} cm. Signalons que dans les mêmes conditions, les vitesses seraient de l'ordre de 25 m/s vers $a = 10^{-7}$ cm.

Il va de soi que dans la réalité les deux courbes ne se coupent pas, mais en fait se raccordent parce que, au voisinage du point d'intersection théorique, l'acquisition thermique des charges est encore aidée de façon non négligeable par le bombardement ionique direct. Il serait aisé de compléter le calcul dans cette petite région.

Par des voies différentes, R. Challande d'une part, R. Cochet d'autre part, ont fait des études intéressantes sur ces questions.

Une autre conséquence curieuse des résultats précédents : Si un courant gazeux chargé de particules de petites dimensions parcourt un champ électrique ionisé entre fil et cylindre coaxiaux, on trouve à l'entrée de grosses et de très fines particules : le « spectre de précipitation » est replié sur lui-même.

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Étude du champ électromagnétique au voisinage d'une surface réfléchissante.* Note (*) de M. **Maurice Bouix**, transmise par M. Joseph Pérès.

Étant donné une onde plane polarisée elliptique, on vérifie que si $\vec{E}_i$, $\vec{H}_i$ et $\vec{E}_r, \vec{H}_r$ désignent respectivement les champs électrique et magnétique incident et réfléchi sur un plan indéfini parfaitement réfléchissant et si $\vec{n}$ est le vecteur unitaire de la normale au plan orientée dans la région des champs, on a sur le plan réfléchissant :

$$\vec{E}_r^0 = -\vec{E}_i^0 + 2(\vec{n}.\vec{E}_i)\vec{n}, \qquad \vec{H}_r^0 = \vec{H}_i^0 - 2(\vec{n}_i.\vec{H}_i)\vec{n} \qquad (1)$$

(l'indice zéro indiquera qu'on a pris les champs sur la surface réfléchissante étudiée).

On prendra comme système de coordonnées un système triple orthogonal dont les surfaces coordonnées sont les surfaces parallèles à la surface réfléchissante S donnée et les deux familles de développables engendrées par les normales à la

(*) Séance du 4 avril 1955.

surface le long des lignes de courbure. Si u_1 et u_2 sont les coordonnées curvilignes de S et si z est la cote mesurée sur la normale, le ds^2 de l'espace est

$$ds^2 = e_1^2\, du_1^2 + e_2^2\, du_2^2 + dz^2, \tag{2}$$

avec

$$-\frac{1}{e_1 e_2}\frac{\partial(e_1 e_2)}{\partial z} = \frac{1}{R_{u_1}} + \frac{1}{R_{u_2}} = \text{courbure moyenne.}$$

Si $\vec{E}$, $\vec{H}$ est un champ monochromatique satisfaisant aux équations de Maxwell

$$\text{rot}\,\vec{E} = -i\omega\mu\,\vec{H}, \qquad \text{rot}\,H = i\omega\varepsilon\,\vec{E},$$

l'hypothèse que la surface est parfaitement réfléchissante permet d'écrire

$$\vec{E} = p\vec{n} + z\vec{u} \tag{3}$$

p, fonction scalaire; $\vec{u}$, fonction vectorielle, finies pour $z = 0$, des coordonnées.

Si l'on porte dans les équations de Maxwell, après avoir posé $\vec{h} = \vec{u} - \text{grad}\,p$, on trouve, en utilisant les formules de l'analyse vectorielle, l'équation fondamentale du voisinage de la surface réfléchissante

$$\begin{aligned}\omega^2\varepsilon\mu\left[p\vec{n} + z\left(\vec{h} + \text{grad}\,p\right)\right] = {}& \vec{n}\,\text{div}\,\vec{h} - \frac{\vec{h}}{e_1 e_2}\frac{\partial}{\partial z}(e_1 e_2) - \frac{\partial \vec{h}}{\partial z} \\ & + \vec{u}_1\frac{h_{u_1}}{e_1}\frac{\partial e_1}{\partial z} + \vec{u}_2\frac{h_{u_2}}{e_2}\frac{\partial e_2}{\partial z} + z\,\text{rot}\,\text{rot}\,\vec{h} + \vec{n}\wedge\text{rot}\,\vec{h},\end{aligned} \tag{4}$$

h_{u1}, h_{u2}, composantes de $\vec{h}$ sur les vecteurs unitaires $\vec{u}_1$, $\vec{u}_2$ correspondant aux coordonnées u_1, u_2.

Si p, $\vec{h}$ sont une solution de cette équation aux dérivées partielles vectorielle, les champs $\vec{E}$ et $\vec{H}$ sont donnés par

$$\vec{E} = p\vec{n} + z\left(\vec{h} + \text{grad}\,p\right), \qquad \vec{H} = \frac{i}{\omega\mu}\left[\vec{n}\wedge\vec{h} + z\,\text{rot}\,\vec{h}\right].$$

En développant p et $\vec{h}$ par rapport à z, soit

$$p = p_0^0 + zp_1^0 + \ldots;$$

$$\vec{h} = \vec{u}_1(h_{10}^0 + h_{11}^0 z + \ldots) + \vec{u}_2(h_{20}^0 + h_{21}^0 z + \ldots) + \vec{n}(h_{30}^0 + h_{31}^0 z + \ldots),$$

on vérifie que les champs sont parfaitement déterminés si on se donne les fonctions h_{10}^0, h_{20}^0 de u_1 et u_2 sur S et la suite h_{3i}^0 ($i = 0, 1, \ldots, m, \ldots$).

En particulier si l'on fait arriver sur S une onde incidente $\vec{E}_i$, $\vec{H}_i$, l'étude des termes indépendants de z montre que les champs réfléchis pris sur S satisfont encore aux formules (1).

Si S est un plan indéfini, et si $\vec{E}_i$, $\vec{H}_i$ est une onde plane, $\vec{E}_r$, $\vec{H}_r$ est aussi une onde plane et l'on trouve que

$$(5)\quad \left\{ \begin{array}{l} h^0_{10} = \mathrm{rot}_y \vec{E} = -i\omega\mu H_y = i\omega\mu I_x; \qquad h^0_{20} = i\omega\mu I_y \\ \qquad (I_x,\ I_y \text{ densités superficielles du courant}). \end{array} \right.$$

$$(6)\quad \left\{ \begin{array}{l} h^0_{30} = 0 = h^0_{3j} \qquad \text{pour} \qquad j = 2, 4, 6, \ldots, 2m, \ldots, \\ h^0_{31} = -\left(\dfrac{\partial^2 E_{ir}}{\partial z^2}\right)^0; \qquad \ldots; \qquad h^0_{3j} = -\dfrac{1}{(2m-1)!}\left(\dfrac{\partial^{2m} E_{ir}}{\partial z^{2m}}\right)^0; \ldots \\ \qquad\qquad \text{pour} \quad j = 1, 3, 5, \ldots, 2m-1, \ldots. \end{array} \right.$$

Si S n'est pas un plan indéfini, c'est soit une portion de plan ou de surface avec des bords ou des trous, soit une surface fermée, soit un ensemble de telles surfaces; les h^0_{3i} seront liés à la connexion de S et aux phénomènes de résonance qui y sont attachés et les p^0_i, h^0_{1i}, h^0_{2i} en dépendent.

Si des impédances déterminées existent entre certains points de S, on conçoit que l'on puisse chercher dans ce raisonnement quelques indications sur le fonctionnement d'une antenne à la réception. Sans attacher à ces mots d'autre valeur que celle d'une indication, on peut dire que le phénomène de diffraction ou de réception différera d'autant plus d'une simple réflexion que les h^0_{3i} différeront plus des valeurs des formules (6)

LUMINESCENCE. — *Sur la nature des centres d'absorption de la silice vitreuse.* Note de M. **Vittorio Garino-Canina**, transmise par M. Charles Mauguin.

On a exposé dans une Note précédente [1] les résultats d'une expérience faite sur la silice vitreuse au sujet de la bande d'absorption à 2 400 Å, presque toujours présente dans ce corps, et des phénomènes de luminescence associés.

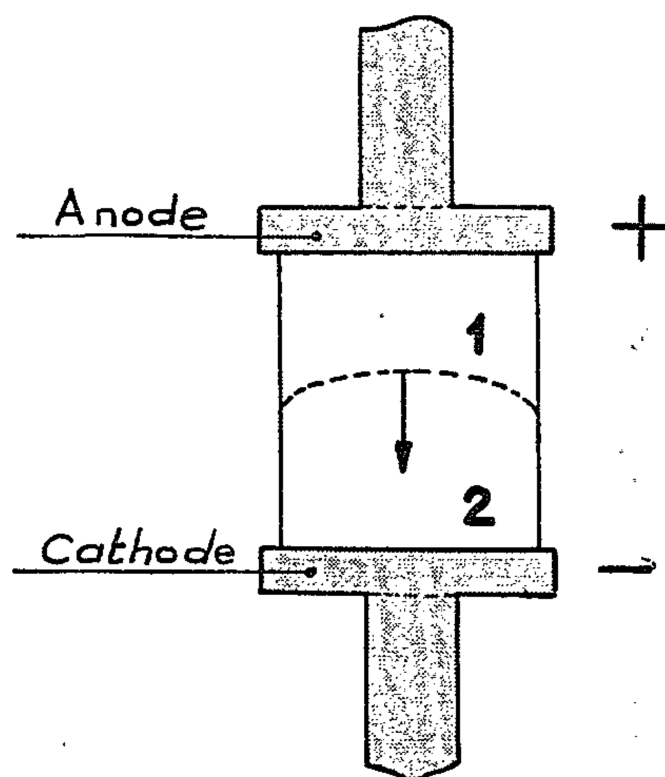
On a vu qu'il y a migration des centres absorbants (et luminogènes) sous l'action du champ électrique à température élevée (environ 1000° C). La figure schématise l'aspect d'un échantillon soumis à l'action du champ pendant un certain temps : la région anodique (1) n'est plus luminescente; la surface de séparation entre cette région et celle qui est encore luminescente (2) se déplace graduellement vers la cathode avec une vitesse qui augmente avec la température. Après un certain temps, toutes les régions ont perdu leur bande d'absorption : la région (1) occupe tout l'échantillon.

Une question importante se pose : celle de la nature des centres d'absorption. Nous exposerons ici quelques résultats expérimentaux qui nous permettent de tirer des conclusions à ce sujet.

Un échantillon qui a perdu son absorption à 2 400 Å après l'opération

(1) V. Garino-Canina, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 1331.

décrite ci-dessus, est chauffé dans un four ou dans une flamme à une température de 1300° C pendant une heure environ : toutes les fois que les conditions de chauffage sont réductrices, il y a réapparition de la bande d'absorption (et naturellement de la luminescence); la bande ne réapparaît jamais si les conditions de chauffage sont oxydantes. Ceci semble prouver que la production des centres absorbants de la silice vitreuse serait due à un défaut d'oxygène; quand le quartz est fondu, la silice aurait tendance à perdre de l'oxygène, aux températures très élevées qu'on atteint dans cette opération, la matière vitrifiée obtenue serait représentée par une formule $Si_n\, O_m$ où m/n est un peu inférieur à 2.



Pour obtenir une silice vitreuse saturée en oxygène il faudrait fondre le quartz en conditions très oxydantes, par exemple en atmosphère d'oxygène.

Tout naturellement on cherche une analogie avec les phénomènes de coloration dus aux défauts de réseau dans les halogénures alcalins; mais ici, les choses sont plus compliquées à cause de la nature en partie ionique et en partie covalente de la liaison Si—O. Ces analogies ont déjà été développées par plusieurs auteurs pour chercher à interpréter les colorations produites dans la silice vitreuse par irradiation avec des rayons X ou avec des neutrons (2), (3).

Voici les faits expérimentaux qui doivent nous guider. La bande d'absorption à 2 400 Å est toujours présente dans la silice vitreuse fondue avec les procédés courants. Elle est associée avec des phénomènes de luminescence (4) et ne disparaît pas par irradiation avec des fréquences comprises

(2) R. Yokota, *J. Phys. Soc. Japan*, 7, n° 3, 1952, p. 316-321.

(3) G. Mayer, J. Guéron, *J. Chim. Phys. Physicochimie Biol.*, 49, n° 4, 1952, p. 204-212.

(4) V. Garino-Canina, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1577 et 239, 1954, p. 871.

dans la bande d'absorption, ni par chauffage prolongé. Elle est due à des centres qui sont capables de migrer vers la cathode sous l'action du champ électrique à température élevée. Elle peut réapparaître après ce traitement par chauffage en conditions réductrices et ne réapparaît pas par chauffage en conditions oxydantes.

Nous pensons que tous ces faits expérimentaux peuvent être interprétés en admettant que les centres absorbants sont dus à des atomes de silicium interstitiels.

La migration aurait lieu parce qu'à la température considérée, une partie des atomes silicium serait ionisés et les ions silicium pourraient se déplacer dans le « réseau » à structure très ouverte de la silice vitrifiée.

Il est difficile de développer des calculs pour chercher la justification théorique de la valeur de l'énergie des photons qui produisent la transition électronique (5,1 eV) en pensant à un atome de silicium interstitiel comme à un atome libre dans un milieu polarisable, ceci ne fournit que des ordres de grandeur [comme d'ailleurs pour le cas plus simple des cristaux ioniques ([5]), ([6])], à cause de la difficulté qu'on a à tenir compte de la polarisabilité (on introduit souvent la notion de constante diélectrique effective).

L'hypothèse avancée sur la base des nouveaux résultats expérimentaux établis, concorde avec les vues de Yokota ([2]) (p. 320). Les résultats sur lesquels cette hypothèse est construite représentent une évidence expérimentale de l'existence, dans un verre, de défauts analogues aux défauts de réseau des cristaux, et de leur déplacement sous l'action d'un champ électrique, en analogie avec la migration des centres F (qui eux se déplacent vers l'anode) dans les halogénures alcalins, étudiés par R. W. Pohl ([7]).

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Les uranides* (93-95) *et les* trans-*curiens* (97-100). Note (*) de M. **Constantin Bedreag**, présentée par M. Maurice de Broglie.

Les actinides de Seaborg ne se vérifient pas; Th^{IV}, Pa^{V}, U^{VI} restent placés dans les colonnes IV, V, VI de Mendéléeff; les uranides Np^{VI}, Pu^{IV}, Am^{V} sont placés dans une colonne spéciale XXe; suivis, comme un sous-groupe, par Cm^{III} et les transcuriens^{III}, seuls éléments homologues à des terres rares^{III}.

Après la synthèse de l'élément $_{96}Cm$ en 1944 et surtout après la preuve expérimentale de son degré unique d'oxydation III, Seaborg assimile cet élément nouveau à l'élément $_{64}Gd$ des terres rares.

([5]) F. Seitz, *Modern Theory of Solids*, Mc Graw, 1940.

([6]) N. F. Mott et R. W. Gurney, *Electronic Processes in Ionic Crystals*, Oxford Press, 2e éd., 1950.

([7]) *Physik Z.*, 39, 1938, p. 36.

(*) Séance du 25 avril 1955.

L'analogie est exacte; mais par une extrapolation forcée, et sous une dénomination d'actinides, Seaborg étend cette analogie vers les éléments devanciers $_{95}$Am-$_{90}$Th qui étaient déjà judicieusement placés dans la systématique des éléments : $_{90}Th^{IV}$ et $_{92}U^{VI}$ dans les colonnes IV et VI de Mendéléeff; puis $_{93}Np^{VI}$, $_{94}Pu^{VI}$, $_{95}Am^{V}$ étaient placés, comme uranides, dans une colonne spéciale (la XXe) située après la colonne U^{VI}, mais avant la colonne Re^{VII} de Mendéléeff.

Seaborg supposait que ses actinides avaient une structure électronique $5f$, similaire à la structure $4f$ des terres rares; ce qui ne se confirme pas, le Th^{IV} a la structure électronique d_2s_2 sans électrons f; Pa^V, U^{VI}, Np^{VI} ont des électrons mêlés $6d$ et $5f$ situés sur des niveaux énergétiques de même ordre de grandeur; ils ne sont nullement similaires à des terres rares, qui n'ont pas d'électrons d; ils ne sont pas homologues, car les degrés d'oxydation sont différents : VI, IV, V d'un côté, III ou IV de l'autre.

Solution exacte. — Dans une série de Notes antérieures (1), nous avons examiné de près ce problème, fondamental pour l'interprétation correcte de la systématique des éléments. Nous insistons ici sur deux points essentiels :

a. Les électrons f *liés.* — Les 2-14 électrons $4f$ des terres rares et les électrons $5f$ des éléments trans-uraniens se distinguent en deux catégories :

des électrons f superficiels, au point de vue énergie, situés sur des niveaux faiblement liés au noyau central, détachés du noyau par les agents d'oxydation, oxydables;

des électrons f fortement liés au noyau central, situés sur des niveaux énergétiques profonds, tels que les plus forts agents d'oxydation ne peuvent les détacher de leur noyau.

Nous donnons dans les tableaux I et II cette distinction pour deux séries d'éléments :

TABLEAU I.

Ce	f_2s_2		U	$f_3\,ds_2$	VI, IV		
Pr	$\mathfrak{f}\ (f_2s_2)$	IV, III	Np	$\mathfrak{f}\ (f_3ds_2)$	VI, IV	1 él. lié	$\mathfrak{f}$
Nd	$\mathfrak{f}_2(f_2s_2)$	IV, III	Pu	$\mathfrak{f}_2(f_4\ \ s_2)$	IV, VI	2 » liés	$\mathfrak{f}_2$
Pm	$\mathfrak{f}_4(f_1s_2)$	III	Am	$\mathfrak{f}_4(f_3\ \ s_2)$	V	4 » »	$\mathfrak{f}_4$

Entre Pr, Nd, Pm et les uranides Np, Pu, Am il n'y a *aucune homologie*, les degrés d'oxydation sont totalement différents, IV, III d'un côté, VI, IV, V de l'autre.

TABLEAU II.

Gd	$\mathfrak{f}_7(-ds_2)$	III	Cm	$\mathfrak{f}_7(-ds_2)$	III
Tb	$\mathfrak{f}_8(-ds_2)$	III, IV	Bk	$\mathfrak{f}_8(-ds_2)$	III, IV
Dy	$\mathfrak{f}_9(fs_2)$	III	Cf	$\mathfrak{f}_9(fs_2)$	III

Les deux groupes d'éléments $_{64}$Gd, $_{65}$Tb, $_{66}$Dy parmi les terres rares, et $_{96}$Cm, $_{97}$Bk, $_{98}$Cf sont totalement *homologues*, par l'identité de leur structure

(1) *Comptes rendus*, 215, 1942, p. 537; *Bull. Sc. Ac. Roum.*, 25, 1943, p. 407; 30, 1947, p. 1; *Naturwissenschaften*, 31, 1943, p. 490; *Studii si Cercetări stiinţifice, Iasi*, 3, 1952, p. 71; 5, 1954, p. 87 et 215.

électronique : les électrons *f* liés (7, 8, 9) ainsi que les électrons oxydables des parenthèses, dont les degrés d'oxydation et les densités métalliques sont également du même ordre de grandeur.

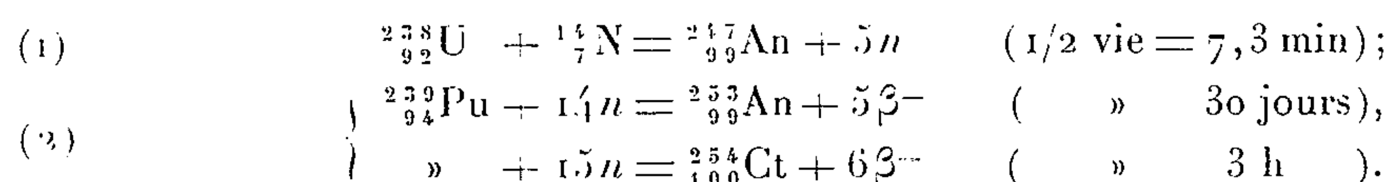
Une homologie avec des terres rares commence avec ${}_{96}$Cm et se poursuit avec les éléments suivants : les *trans-curiens* ${}_{97}$Bk, ${}_{98}$Cf, 99, 100.

b. Les densités métalliques.

Th	–	U	Np	Pu	Am	Cm
10		18,5	19,5	18,7	11,7	7
Ce	Pr	Nd	–	Sm	–	Gd
6,7	6,3	6,9		7,7		7

Il est évident que Th, U, Np, Pu, Am n'ont aucun rapport physique avec des terres rares; de tels rapports commencent avec Cm.

Les éléments 99 *et* 100 ([2]). — Obtenus par des cyclotrons (1), par réacteur nucléaire (2) :



(1) $^{238}_{92}U + ^{14}_{7}N = ^{247}_{99}An + 5n$ (1/2 vie = 7,3 min);

(2) $^{239}_{94}Pu + 14n = ^{253}_{99}An + 5\beta^-$ (» 30 jours),
» $+ 15n = ^{254}_{100}Ct + 6\beta^-$ (» 3 h).

Stabilité nucléaire. — En partant de la relation $42,6(A/Z^2) \geqq 1$, où A et Z sont la masse et le nombre atomique, on constate pour Cm et les *trans-curiens* les valeurs suivantes pour leur stabilité et durée de vie :

$^{242}_{96}$Cm	$^{249}_{97}$Bk	$^{250}_{98}$Cf	$^{253}_{99}$An	^{254}100
1,12	1,13	1,11	1,10	1,08 > 1
150 jours	semaines	100 ans	30 jours	3 h

Nous donnons un court schéma des deux dernières rangées d'éléments, qui contiennent les terres rares (col. XIX) et les uranides et transcuriens (col. XX) :

I.	II.	III^b.	XIX.	IV^b.	V^b.	VI^b.	XX.	VII^b, VIII^b.
Cs	Ba	La	Ce					
			Pr					
			: :					
			Lu	Ct	Ta	W		Re
Fr	Ra	Ac		Th	Pa	U	Np	
							Pu = uranides	
							Am	
			Gd				Cm	
			Tb				Bk	
			Dy		Homologie		Cf = transcuriens	
			Ho				99	
			Er				100	
							...	
				(104	105	106		107)

([2]) *Uspehi Fiziceskih Nouk*, 53, 1954, p. 579.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les variations de la composition chimique du protoxyde de fer*. Note (*) de MM. **Jacques Aubry** et **Fernand Marion**, présentée par M. Georges Chaudron.

La composition du protoxyde de fer non stœchiométrique dépend de la température et de la composition de l'atmosphère oxydo-réductrice dans laquelle il est préparé. Le domaine de l'équilibre représenté par une surface s'étend entre les deux limites : $Fe_{0,946}O$ et $Fe_{0,88}O$.

Le protoxyde de fer est préparé par un chauffage à une température supérieure à 570° d'une petite quantité de fer ou d'oxyde de fer (de l'ordre de 0,2 g) dans un mélange gazeux hydrogène, vapeur d'eau de composition constante. Lorsque l'équilibre est atteint, l'oxyde ferreux est refroidi brutalement sous atmosphère contrôlée pour éviter tout début de décomposition ([1]).

Un échantillon d'oxyde est dissous à froid dans de l'acide chlorhydrique sous atmosphère inerte. Le titrage des ions Fe^{2+} et du fer total donne la composition de l'oxyde.

L'expérience montre que la composition chimique de l'oxyde ferreux dépend de la température et du rapport P_{H_2O}/P_{H_2}. Le domaine de stabilité du protoxyde de fer est représenté par une surface d'équation f(composition, $t°$, $P_{H_2O}/P_{H_2}=0$.

Nos mesures de susceptibilité magnétique ([2]) ($\chi_{min}= 120.10^{-6}$) et le dosage sélectif du fer métal ([3]) montrent qu'à l'intérieur de la plus grande partie du domaine de stabilité, les protoxydes de fer préparés renferment moins de 0,2 % d'impuretés ferromagnétiques (fer ou magnétite).

Cette absence de fer et de magnétite montre l'efficacité de la trempe. D'autre part, seul le spectre du protoxyde apparaît sur les clichés de rayons X en rayonnement monochromatique.

Des expériences effectuées dans des conditions identiques de température et de rapport P_{H_2O}/P_{H_2} permettent de vérifier qu'à l'équilibre la composition chimique du protoxyde de fer est indépendante du degré d'oxydation du produit de départ (fer, magnétite, oxyde ferrique).

Le domaine d'équilibre du protoxyde de fer est défini, soit par la projection des courbes d'égale composition chimique sur le plan $t°$, P_{H_2O}/P_{H_2} (*fig.* 1), soit par la projection des courbes d'égale composition gazeuse sur le plan $t°$, pour-cent en fer [diagramme fer-oxygène ([4])] (*fig.* 2).

(*) Séance du 4 avril 1955.

([1]) G. Chaudron, *Ann. Chim*, 16, 1921, p. 221.

([2]) J. Bénard, *Ann. Chim.*, 12, 1939, p. 5.

([3]) J. Aubry et F. Marion, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1509.

([4]) L. Darken et R. Gurry, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 1398.

Ce domaine s'étend entre les deux limites :
côté fer : 76,7 % en fer; formule, $Fe_{0,946}O$;
côté magnétite : 75,4 % en fer; formule, $Fe_{0,88}O$.

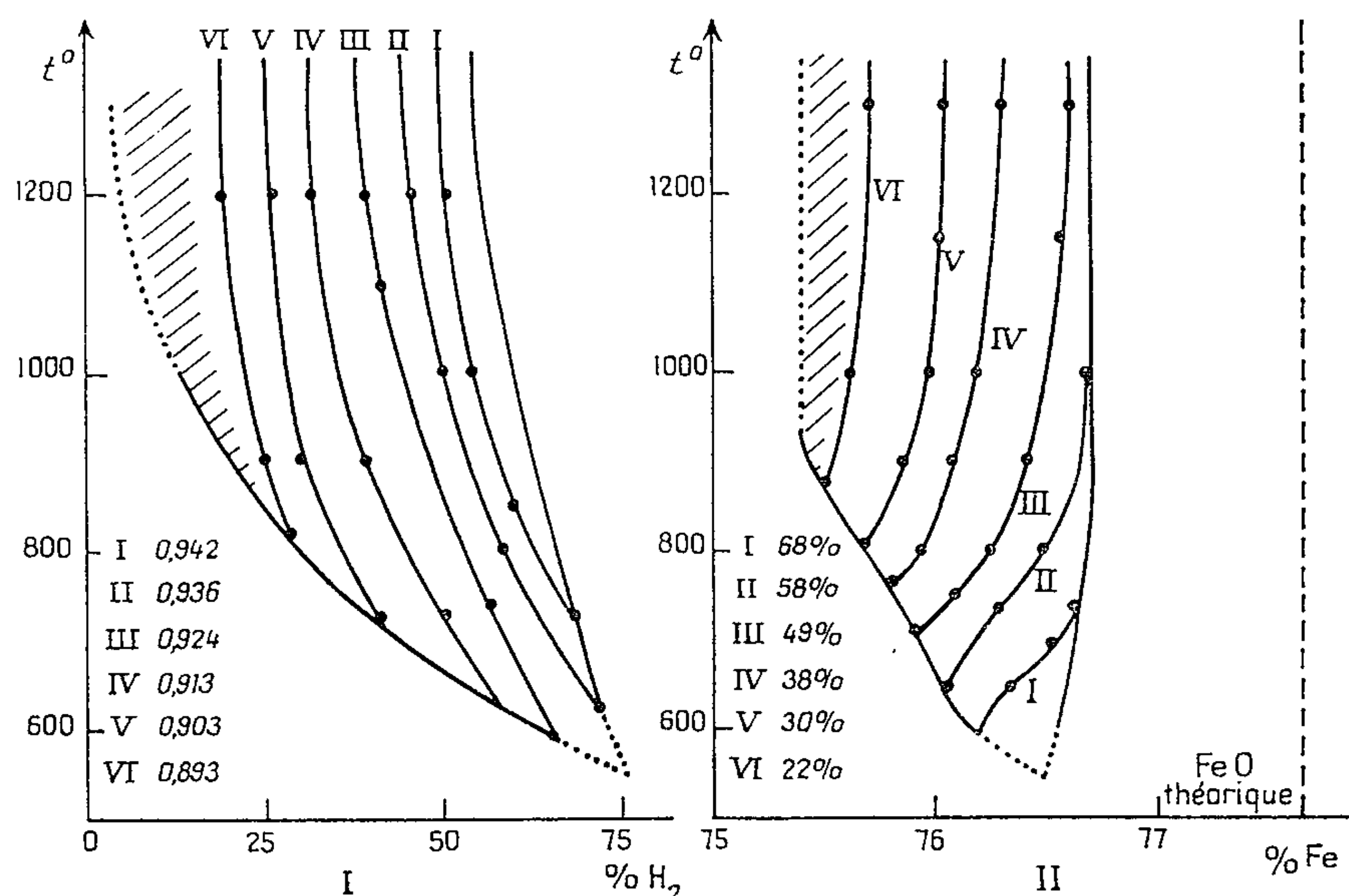
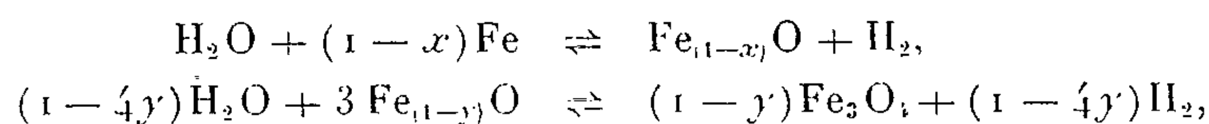


Fig. 1. — Projection sur le plan (t^0, % H_2), courbes d'égale composition chimique représentée par a (formule $Fe_a O_1$, $a < 1$)

Fig. 2. — Projection sur le plan (t^0, % Fe), courbes d'égale composition gazeuse exprimée en % d'hydrogène.

Les variations de composition chimique du protoxyde de fer sont représentées dans les réactions d'équilibre par les deux schémas :



$$H_2O + (1 - x)Fe \rightleftharpoons Fe_{(1-x)}O + H_2,$$
$$(1 - 4y)H_2O + 3\,Fe_{(1-y)}O \rightleftharpoons (1 - y)Fe_3O_4 + (1 - 4y)H_2,$$

avec x et y fonctions de la température :

$$x_{570^\circ} = 0{,}065, \quad x_{1300^\circ} = 0{,}054, \quad y_{570^\circ} = 0{,}065, \quad y_{1300^\circ} = 0{,}12.$$

Les produits obtenus, lors de la préparation des oxydes ferreux très riches en oxygène ($t^0 > 900^\circ$) $P_{H_2O}/P_{H_2} > 4$, zones hachurées sur les figures) contiennent plus de 0,2 % de magnétite. Dans ce cas, la détermination du domaine d'équilibre par analyse chimique n'est plus rigoureuse. La détermination correcte de cette région fera l'objet d'une prochaine publication.

Au sujet de la Communication précédente de MM. Jacques Aubry et Fernand Marion : *Sur les variations de la composition chimique du protoxyde de fer*, par M. **Georges Chaudron**.

La phase protoxyde de fer a été l'objet de très nombreuses études chimiques et cristallographiques, surtout au cours des quinze dernières

années [1]. La comparaison des résultats qui ont été obtenus permet de faire plusieurs remarques.

La branche du diagramme qui correspond à l'équilibre : protoxyde de fer-magnétite est certainement difficile à déterminer car plusieurs auteurs ont montré que le protoxyde riche en oxygène est extrêmement instable et la composition du produit obtenu dépend, avant tout, de la vitesse de refroidissement [2].

La détermination très précise des paramètres cristallins de la phase saturée à différentes températures montre une variation continue de cette grandeur à partir du point eutectoïde. D'autre part, il existe une très bonne concordance entre les valeurs du paramètre trouvées par les différents auteurs. On ne doit donc pas attacher une trop grande importance aux irrégularités de la courbe expérimentale de MM. Aubry et Marion.

En ce qui concerne la branche du diagramme qui correspond à l'équilibre Fe-FeO, la concordance des déterminations cristallographiques entre tous les auteurs est extrêmement satisfaisante et une assez grande variation de la composition du protoxyde en fonction de la température a été mise en évidence par différentes méthodes. En particulier, R. Collongues a montré micrographiquement [3] dans un échantillon de FeO préparé à 850° une précipitation importante de fer proeutectoïde. La forme de la courbe d'équilibre, trouvée par les auteurs de la Note précédente, devrait donc indiquer une variation de la solubilité du fer dans la phase protoxyde en fonction de la température.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Les spectres d'absorption diélectriques de la cellulose, de l'amidon et de leurs sucres constitutifs.* Note de MM. **Paul Abadie, Robert Charbonnière, André Gidel, Pierre Girard**, et **André Guilbot**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Les seuls éléments mobiles des réseaux de la cellulose et de l'amidon sont les OH des alcools en position 3, 5 et 6 le long des anneaux de glucose pyranique lorsque ces OH ne sont pas engagés dans des liaisons intermoléculaires du type hydrogène. Dans l'unité de volume, à 20°C, il y a 2,2 fois plus d'hydroxyles libres pour l'amidon que pour la cellulose.

Dans nos expériences les conditions qui présidaient au relevé des courbes étaient les suivantes. La cellulose de coton, l'amidon de blé ou le sucre pulvérisé étaient ramenés à une teneur en eau de 0,5 % du poids sec et remplissaient

(1) J. Bénard, *Acta Cryst.*, 7, 1954, p. 214.

(2) G. Chaudron et J. Bénard, *Coll. Int. Réactions État Solide*, Paris, 1948, p. 88; J. Bénard, *Coll. Int. Réactions État Solide*, Paris, 1948, p. 80.

(3) R. Collongues, *Thèse*, Paris, 1954; R. Collongues, *Acta Cryst.*, 7, 1954, p. 213.

un condensateur de mesure sur lequel s'exerçait une pression telle que la densité apparente des différentes substances fût la même; la température était de 20° C.

Identification des dipôles responsables de l'absorption. — Les courbes de l'amidon et de la cellulose sont, chacune, constituées par une suite de courbes qui se succèdent le long de l'abscisse et se chevauchent. La courbe de l'amidon relevée de 100 c/s à 26 000 MH fait bien comprendre cette succession.

Ces courbes sont les courbes d'absorption des trois alcools libres situés en 3, 5 et 6 le long des anneaux de glucose pyranique et schématiquement perpendiculaires aux plans de ces anneaux. En effet :

1° le blocage par benzoylation de ces groupements alcools sur l'amidon ([1]) ou sur la cellulose ([2]) annule l'absorption;

2° les sucres dans l'état cristallin (maltose, cellobiose, glucose) où les OH des alcools reliant entre eux les plans réticulaires parallèles constitués par les nappes d'anneaux glucosiques ne sont pas libres, ne présentent pas d'absorption diélectrique;

3° il suffit de décristalliser le sucre (fusion suivie de solidification brusque ou, mieux, cryodéshydratation) pour qu'apparaisse aussitôt la même suite de courbes que celles de la cellulose et de l'amidon;

4° le blocage par benzoylation des groupements alcools libres de ces sucres amorphes annule de nouveau l'absorption.

Ainsi, qu'il s'agisse de sucres amorphes (maltose et cellobiose) ou de leurs polymères (amidon et cellulose) les seuls éléments mobiles (donc chimiquement réactifs) de leurs réseaux respectifs dans le champ alternatif sont les OH des alcools perpendiculaires aux anneaux de glucose pyranique. Il convient d'ajouter aussitôt : à la condition qu'ils soient libres, qu'ils ne soient pas engagés dans les liaisons du type hydrogène, interplans [structure feuilletée de la cellulose ([3])] ou interchaînes, car alors ils ne comptent plus pour l'absorption. Ainsi se trouve expliquée la similitude des courbes des sucres monomères et de leurs polymères : le profil de ces courbes étant sensiblement le même (*fig.* 1).

La succession le long de l'abscisse des courbes des alcools en position 3, 5 et 6 quand ces alcools sont libres, implique un frottement de rotation différent pour chacun d'eux autour de l'anneau glucosique (et par suite une réactivité chimique différente) ([4]). C'est sans doute dans la stéréostructure de la molécule de glucose qu'il faudra chercher la raison de ces différences de frottement de

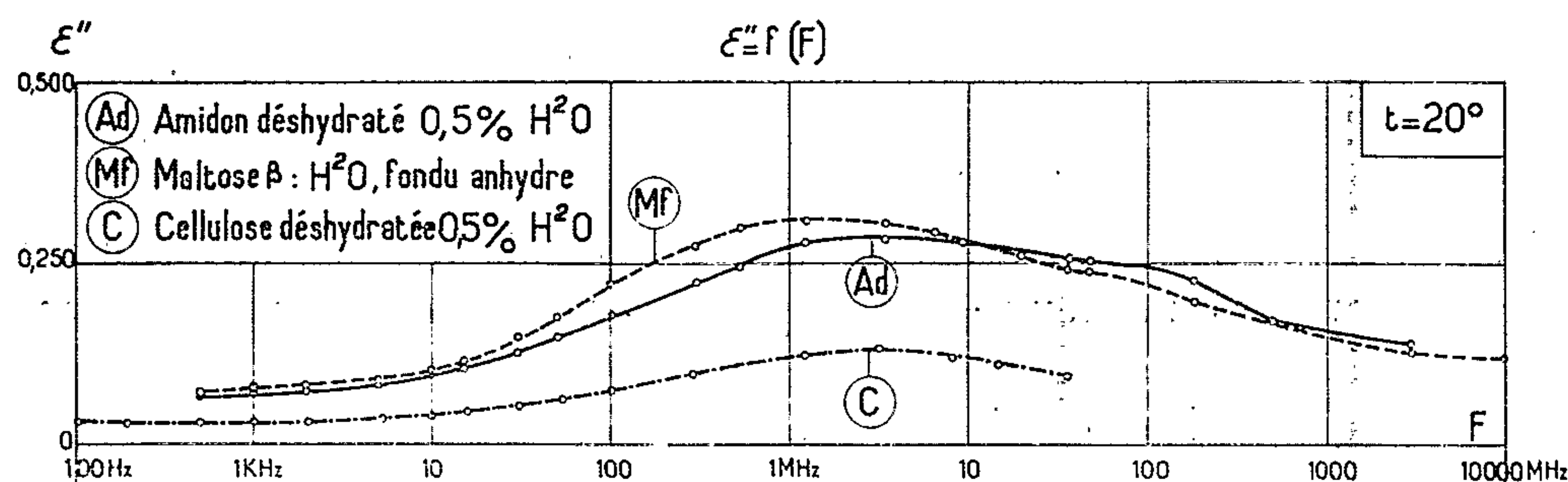
([1]) P. Abadie, R. Charbonnières, A. Gidel, P. Girard, A. Guilbot, *J. Chim. Phys.*, 30, n°s 7 et 8, juillet-août 1953.

([2]) Stoops, *Am. Chem. Soc.*, 1934, p. 1410.

([3]) I. M. Oberling et J. Mering, *Comptes rendus*, 128, 1899, p. 1601.

([4]) J. M. Sugihara, *Adv. in Carbo Hydr. Chem.*, 8, 1953, p. 1-44.

rotation. Ceux-ci jouent pour chaque alcool un rôle comparable à celui de la viscosité η dans l'expression du temps de relaxation dipolaire (τ) des liquides et des gaz.



Rapport des concentrations des OH *libres de l'amidon et de la cellulose.* — Au lieu d'une suite de courbes d'alcool fusionnées il nous sera plus commode de considérer une seule courbe $\varepsilon'' f(\mathrm{F})$ pour l'amidon et pour la cellulose passant par un maximum. Celui-ci est imputable au chevauchement plus étroit de deux courbes successives, correspondant à deux alcools dont les frottements de rotation autour de l'anneau glucosique diffèrent moins entre eux qu'ils ne diffèrent du frottement de rotation du 3ᵉ alcool. Si les profils des courbes $\varepsilon'' f(\mathrm{F})$ de l'amidon et de la cellulose sont très semblables, en revanche les hauteurs des ε''_{max} fonction des OH libres dans l'unité de volume sont très différentes. Il faut multiplier par 2,2 les ordonnées de la courbe de la cellulose pour que celle-ci se superpose à la courbe de l'amidon. De cette superposition on peut déduire que les λ critiques (λ_c) correspondant aux maxima d'absorption sont les mêmes, ce qui revient à dire que les durées de rotation des OH dans le champ alternatif sont les mêmes aux maxima d'absorption de l'un et de l'autre polymère; et de la multiplication par 2,2 qui permet cette superposition on déduit qu'à 20° C, dans l'unité de volume, le nombre des OH libres est 2,2 fois plus grand pour l'amidon que pour la cellulose.

Si tous les OH liés appartenaient aux zones cristallines, comme on sait [3] que pour la cellulose cette zone cristalline représente 66-67 % de la substance, ce serait 30 % environ de la masse du réseau total de l'amidon qui serait cristalline. Mais cette proportion est probablement un peu forte.

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur une électrode de référence au chlorure d'argent utilisable dans les sels fondus.* Note (*) de MM. **Maurice Bonnemay** et **Roger Pineaux**, présentée par M. Eugène Darmois.

Le problème de l'étude des courbes tension-courant en milieu de sels fondus nécessite la recherche d'électrodes de référence.

(*) Séance du 25 avril 1955.

Le but du présent travail est de décrire une électrode Ag/AgCl plongeant dans un électrolyte contenant des ions Cl^- et présentant les caractères classiques d'une électrode de référence, c'est-à-dire un potentiel stable et reproductible et une réversibilité suffisante. En ce qui concerne cette seconde condition, elle se traduit par le fait que lorsque du courant traverse l'électrode dans un sens ou un autre aucune modification de structure ne doit se produire; la différence de potentiel observée entre deux électrodes semblables ne dépendant plus que de la chute ohmique dans l'électrolyte. L'électrode est constituée par un fil d'argent de 2 mm de diamètre enrobé dans une pâte d'hydroxyde d'argent que l'on réduit par la chaleur à 430° C. On obtient ainsi une masse d'argent poreux d'une épaisseur de 1 mm environ que l'on chlorure en l'utilisant comme anode dans l'électrolyse d'une solution aqueuse de HCl.

L'électrode ainsi constituée est séchée et placée dans un tube cylindrique disposé à l'intérieur d'un autre tube contenant la solution étudiée (*fig.* 1). Les deux tubes communiquent par un capillaire de 1 mm de diamètre et de 2 cm de long. L'électrolyte peut être constitué par un sel quelconque contenant des ions Cl^-.

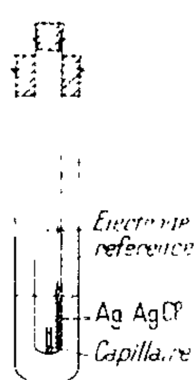


Fig. 1.

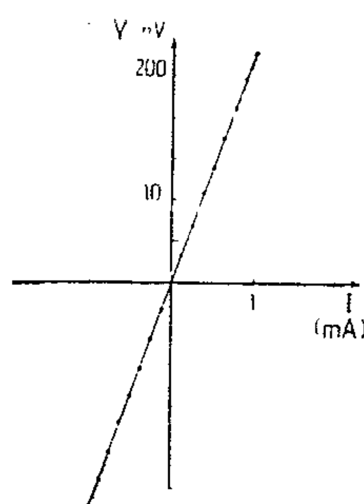


Fig. 2.

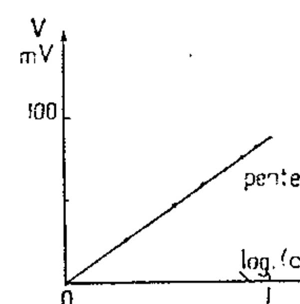


Fig. 3.

La présente étude a été réalisée avec un mélange eutectique fondant à 120°C et de composition suivante [1] : 54,54 % NO_3K; 18,18 % NO_3Na; 27,28 % NO_3Li. On ajoute des quantités variables de KCl n'excédant pas 1,5 % ; dans ces conditions le mélange reste homogène à la température de fonctionnement choisie (170° C).

Différentes électrodes ont été construites suivant cette méthode et opposées les unes aux autres. On a trouvé des différences de potentiel dans tous les cas inférieures à 10^{-3} V. La reproductibilité est donc satisfaisante.

D'autre part la figure 2 montre que la variation de potentiel observée lors du passage du courant entre les deux électrodes est due uniquement à la chute ohmique (relation intensité-tension linéaire et symétrique par rapport à l'origine).

---

[1] H. R. Craveth, *J. Phys. Chem.*, 2, 1898, p. 209.

De plus, en faisant passer un courant de 0,2 mA pendant 20 mn; le potentiel reste fixé à sa valeur initiale à 10^{-3} V près. Lorsque l'on coupe le courant, le potentiel revient au zéro en une fraction de seconde alors que, dans le cas d'électrodes polarisables, le retour à l'équilibre est toujours beaucoup plus lent.

La variation du potentiel avec la teneur en ions Cl^- a été étudiée de la manière suivante : On a opposé deux électrodes semblables; dans l'électrode choisie comme référence, on a maintenu constante la composition de l'électrolyte alors qu'on a fait varier la quantité d'ions Cl^- dans la seconde électrode, par addition de petites quantités de KCl.

La figure 3 montre que la variation, à température constante (170° C), de la différence de potentiel en circuit ouvert en fonction du logarithme de la concentration est, à la précision de l'expérience (10^{-3} V), linéaire quand la teneur varie de 0,1 à 1 % de KCl.

A cette précision on peut donc admettre que le potentiel de l'électrode étudiée obéit à la loi

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \mathrm{Ln}(\mathrm{KCl}),$$

où (KCl) représente la concentration en chlorure. Dans la mesure où on peut admettre que KCl est totalement dissocié on retrouve donc une loi semblable à la loi de Nernst :

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \mathrm{Ln}(\mathrm{Cl}^-).$$

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une nouvelle classe de réactions de l'indium.* Note de M. **Pierre Bévillard**,, présentée par M. Paul Pascal.

D'une manière assez générale les orthodiphénols se combinent aux sels métalliques pour donner des complexes dans lesquels le métal se coordonne aux restes phénoliques. L'aluminium donne ainsi naissance aux sels d'acides complexes :



comparables en quelque sorte aux deux types d'aluminates connus.

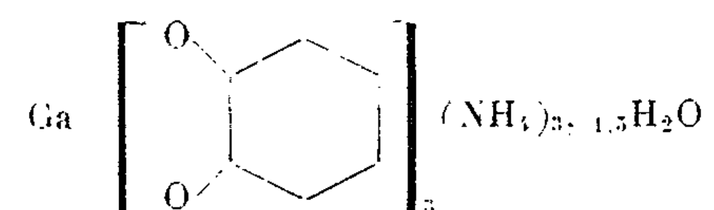
Il nous a paru intéressant de vérifier l'existence de telles combinaisons dans

(1) Weinland, *Sperl. Zeit. Anal. Ch.*, 150, 1925, p. 83.

(2) Weinland, *Walter. Zeit. Anal. Ch.*, 126, 1923, p. 141.

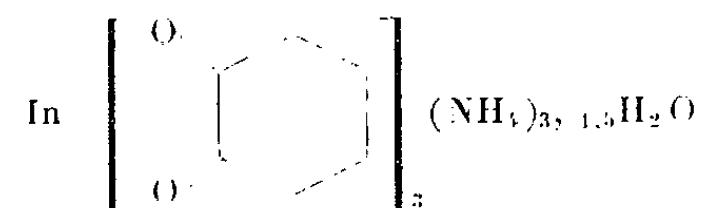
le cas du gallium et de l'indium ([3]) afin de tenter d'identifier des séries homologues tant au point de vue du métal complexé que de l'agent complexant. L'étude des réactions mettant en jeu des molécules orthodiphénols colorées nous a permis de définir une classe de réactifs analytiques intéressants pour l'indium.

Dérivés du gallium : En présence de pyrocatéchol et d'ammoniaque, les sels de gallium fournissent le pyrocatécholgallate d'ammonium



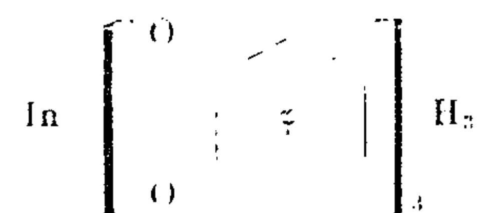
On peut isoler de même le sel de pipéridine $Ga(OC_6H_4O)_3H_3(C_5H_{11}N)_3$ et plus difficilement celui de pyridine $Ga(OC_6H_4O)_3H_3(C_5H_5N)_3$.

Dérivés de l'indium : En présence de pyrocatéchol et d'ammoniaque, les sels d'indium fournissent le pyrocatécholindate d'ammonium



Le sel de pipéridine $In(OC_6H_4O)_3H_3(C_5H_{11}N)_3$ cristallise très bien. Celui de pyridine $In(OC_6H_4O)_3H_3(C_5H_5N)_3$ est difficile à isoler.

Ceci suggère la présence probable d'acides phénolindiques dans les solutions de sels d'indium et d'orthodiphénols



La phénanthroline ferreuse précipite ces acides; dans certaines conditions on isole un sel cristallisé en aiguilles noires $In(OC_6H_4O)_3HFe(C_{12}N_2H_8)_3$.

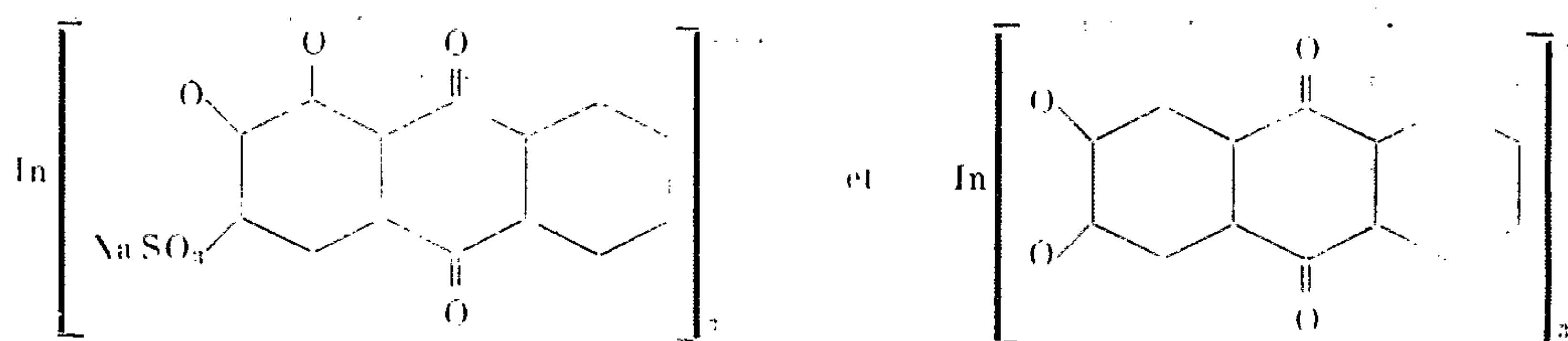
Si l'on substitue le pyrogallol au pyrocatéchol, il devient difficile d'isoler des corps de composition constante, mais dans le cas du sel d'ammonium, on peut assigner avec une probabilité relative la formule $In_2[OC_6H_4(OH)O]_3$, $3{,}5\,NH_4OH$, $n\,H_2O$ au précipité obtenu, qu'on doit sans doute considérer comme un composé d'addition basique.

La formation des acides complexes phénolindiques en solution s'accompagne de changements de coloration caractéristiques quand l'orthodiphénol choisi est une matière colorante; leur formule peut être déduite de l'étude spectrophotométrique des solutions par la méthode des variations continues ([4]). En

([3]) BEVILLARD, *Soc. Sc. Afrique du Nord*, séance 30 novembre 1954.

([4]) JOB, *Ann. Chimie*, 9-10e série, 1928.

milieu alcalin, un seul complexe, homologue des acides phénolindiques prendrait naissance; afin d'éviter la floculation d'hydroxyde d'indium colloïdal il convient d'opérer en présence de glucose. Dans ces conditions, on peut montrer l'existence probable d'anions phénolindiques dans les solutions ammoniacales d'alizarine-sulfonate de sodium ou d'hystazarine



Le composé fourni par l'hystazarine, comme celui dû à l'alizarine ([5]), de couleur violette, précipite à la longue en milieu neutre. Ces observations semblent susceptibles d'apporter quelques précisions quant à la constitution des laques. Le dihydroxy-3.4 azobenzène et son dérivé sulfoné donnent également des réactions colorées avec l'indium. Cependant l'intérêt analytique de telles réactions semble se borner à l'usage des dérivés *o*-hydroxylés de l'anthraquinone : une solution aqueuse d'alizarine-sulfonate de sodium en présence d'acide borique donne avec des traces de sels d'indium une coloration rose pourpre intense. L'étude spectrophotométrique montre l'existence probable du dérivé phénolindique existant en milieu basique également, mais la teinte caractéristique est due à un autre complexe stable en milieu neutre, et dérivant sans doute du cation $In(OH)^{++}$ dont l'intervention dans les solutions neutres de sels d'indium semble démontrée ([6]).

La sulfo-purpurine, les disulfo-alizarine donnent des réactions analogues et il est vraisemblable que cette propriété est commune à l'ensemble des dérivés *o*-hydroxylés et sulfonés de l'anthraquinone.

Signalons enfin la dinitrohystazarine qui précipite le gallium et l'indium à l'exclusion de l'aluminium.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la constitution des ions complexes du plomb avec la triéthanolamine.* Note de Mlle **Michelle Gibaud** et M. **Jacques Faucherre**, présentée par M. Louis Hackspill.

Étude polarographique des complexes formés par la triéthanolamine et les sels de plomb en milieux neutre et alcalin. Détermination des proportions relatives des trois constituants : Pb, T, OH et calcul des constantes de stabilité des composés formés.

([5]) Komarovskii-Poluektov, *Mikrochemie*, 16, 1934, p. 227-232; Wenger-Duckert-Rusconi, *Helv. Chim. Acta*, 28, 1945, p. 539.

([6]) Hepler-Hugues, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, n° 23, 1952, p. 6115.

Quel que soit le pH du milieu, les ions Pb^{2+} ne précipitent pas en présence d'un excès de triéthanolamine T. Il est probable qu'il se forme, comme dans le cas du cuivre ([1]), une série d'ions complexes composés de trois constituants : Pb, T, OH, dans des proportions à définir. L'étude polarographique de ces ions confirme cette hypothèse.

Soit un ion simple M_0 susceptible de former avec deux ions ou molécules complexants X_1 et X_2 un complexe suivant l'équation réversible



$$M_0 + p_1 X_1 + p_2 X_2 \rightleftharpoons (M_0 X_{1p_1} X_{2p_2}).$$

La formule de constitution de cet ion complexe peut être déterminée en suivant le déplacement du potentiel de demi-vague $E_{1/2}$ lorsqu'on fait varier successivement et individuellement la concentration des trois constituants. Les coefficients p_1 et p_2 sont donnés par les relations simples ([2])

$$\frac{\partial E_{\frac{1}{2}}}{\partial \log(X_1)} = -\frac{0{,}058}{n} p_1 \quad \text{et} \quad \frac{\partial E_{\frac{1}{2}}}{\partial \log(X_2)} = -\frac{0{,}058}{n} p_2.$$

n étant la valence de l'ion M_0.

L'interprétation des courbes $E_{1/2} = f[-\log(X)]$ n'ayant de valeur que dans le cas d'un processus réversible, nous avons cherché à appliquer le critère d'Hœkstra ([2]). Il se vérifie dans tous les cas où $(T) < 4.10^{-1}$ M et $(OH^-) < 10^{-1}$ M, (Pb^{2+}) étant fixé à 5.10^{-4} M.

Les expériences ont été effectuées à force ionique constante par addition de NO_3K 1,5 M.

1. *Variations de* (T) [pH et (Pb^{2+}) *constants*] (*fig.* 1). — Les mélanges-tampons compris entre 6,3 et 9,7 sont obtenus par neutralisation progressive de T par NO_3H. L'addition de doses croissantes de chacun de ces tampons permet donc d'opérer à pH constant, tout en connaissant exactement la quantité de T libre introduite. A pH < 6, les ions TH^+ résultant de la salification totale de T([1]) ne possèdent pas de propriétés complexantes : $E_{1/2}$ est, en effet, le même dans NO_3K 1,5 M et dans le mélange NO_3K 1,5 M + TH^+ en excès. Entre 10,5 et 12, on utilise les mélanges-tampons : $CO_3^{=} - CO_3H^-$ et $PO_4^{\equiv} - PO_4H^{=}$. Enfin, entre 12 et 13, les pH sont imposés par l'addition de potasse de concentration convenable. La fonction $E_{1/2} = f[-\log(T)]$ présente une série de segments de droites dont les pentes voisines des pentes théoriques 29, 58, 87 mV correspondent pour p_1 aux valeurs 1, 2 et 3.

2. *Variations du* pH [(T) *et* (Pb^{2+}) *constants*] (*fig.* 2). — Les points expérimentaux se rangent sur des segments de droites dont les pentes voisines de 0, 29, 58, 87 et 116 mV correspondent pour p_2 aux valeurs 0, 1, 2, 3 et 4. Notons que pour une même valeur du pH supérieure à 12,3, l'introduction de T

([1]) M. Gibaud, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1127.

([2]) P. Souchay et J. Faucherre, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 14, 1947, p. 529.

repousse fortement $E_{1/2}$ vers les potentiels plus négatifs (100 mV), ce qui prouve son intervention dans un complexe plus stable que $[Pb(OH)_3]^-$ (²).

3. *Variations de* (Pb^{2+}) [pH *et* (T) *constants*]. — Pour différentes valeurs de (T) et pH maintenues constantes, (Pb^{2+}) variant entre 10^{-4} M et 2.10^{-3} M, la variation de $E_{1/2}$ n'excède jamais 4 mV, ce qui, à la précision des mesures, est négligeable. Chaque ion complexe ne contient donc qu'un seul atome de plomb (²).

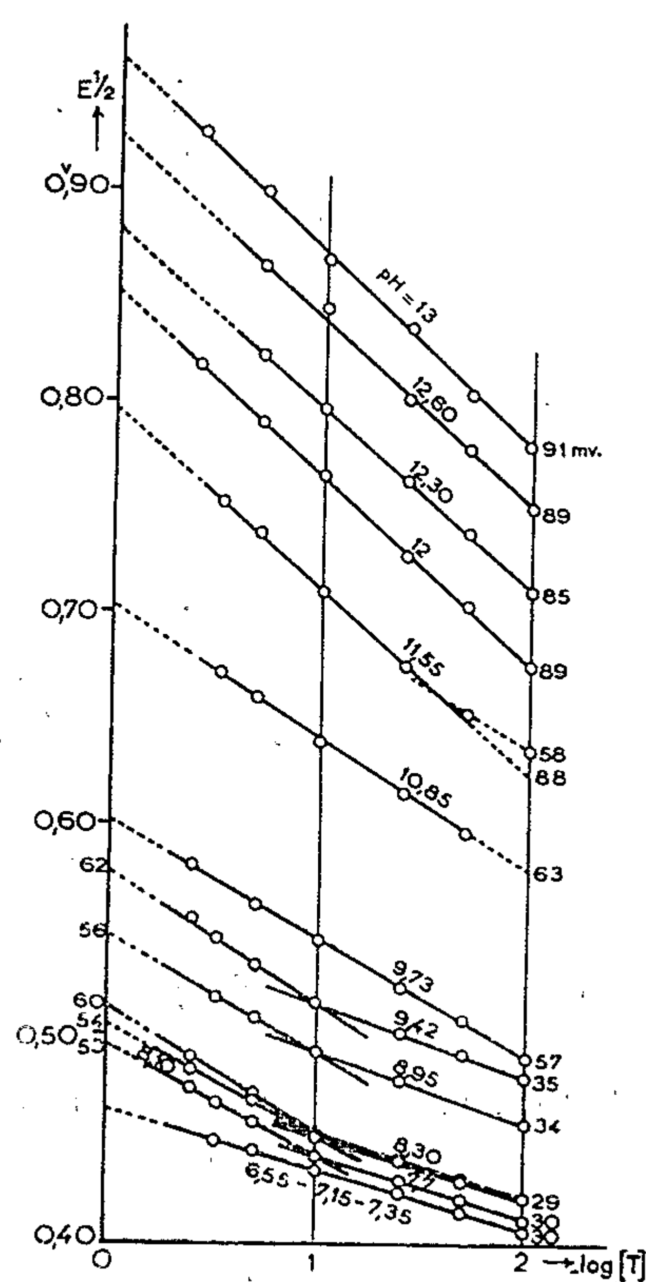


Fig. 1.

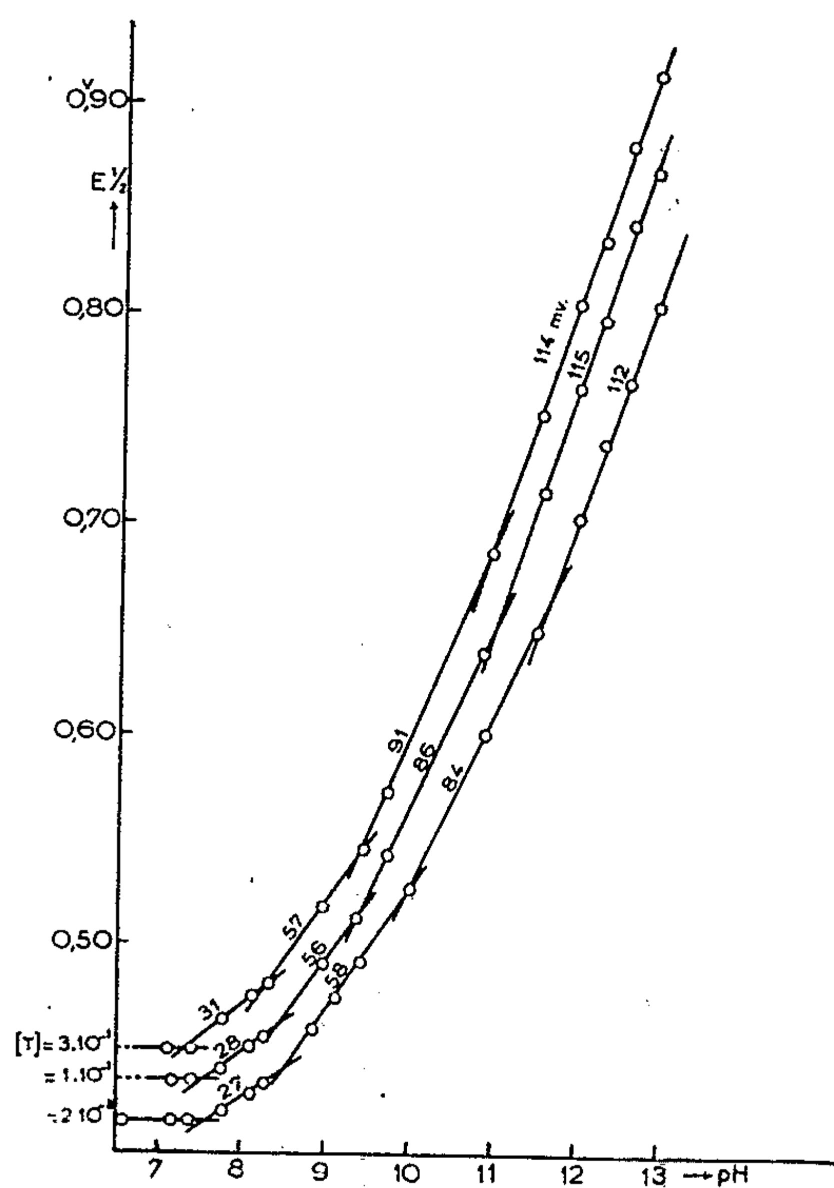


Fig. 2.

4. *Détermination des constantes de stabilité.* — Connaissant $E_{1/2}$ pour (T) et (OH) = 1 (obtenu par extrapolation des droites expérimentales) et le potentiel E_0 (— 0,360 mV) de l'ion Pb^{2+} non complexé à la même force ionique, on peut calculer (²) les constantes K des complexes successifs. Ces constantes valables seulement pour la force ionique employée son consignées dans le tableau ci-après.

En conclusion, entre pH 6 et 13, la triéthanolamine donne naissance avec les sels de Pb à une série d'ions complexes dont on a établi la constitution et les domaines de stabilité. Notons qu'il n'y a pas passage direct d'une espèce à l'autre sans coexistence des deux dans une certaine zone de pH. Nous n'indiquerons donc que les régions où prédomine une espèce donnée.

pH.	(T).	Constitution du complexe.	Constante de stabilité.
6,5 à 7,3........	10^{-2}M à 4.10^{-1}M	$[PbT]^{++}$	$K_1 \# 4.10^{3}$
7,6 à 8,3........	$< 10^{-1}$M	$[PbT(OH)]^{-}$	$K_2 \# 10^{10}$
»	$> 10^{-1}$M	$[PbT_2(OH)]^{-}$	$K_3 \# 10^{11}$
8,5 à 9,4........	$< 10^{-1}$M	$[PbT(OH)_2]^{0}$	$K_4 \# 3.10^{15}$
»	$> 10^{-1}$M	$[PbT_2(OH)_2]^{0}$	$K_5 \# 3.10^{16}$
9,8 à 11..........	10^{-2}M à 4.10^{-1}M	$[PbT_2(OH)_3]^{-}$	$K_6 \# 10^{21}$
11,5 à 13..........	10^{-2}M à 4.10^{-1}M	$[PbT_3(OH)_4]^{=}$	$K_7 \# 10^{25}$

La courbe de titrage potentiométrique d'un mélange de T et d'un sel de plomb par la soude confirme l'existence des espèces pour lesquelles $(OH)/(Pb^{2+}) = 2$: à cette abscisse correspond en effet un saut de pH important.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Stéréoisomérie cyclohexénique : existence de deux dihydro-2_1, (2_2-trans 2.6)-méthyl-2_2, α-irones.* Note (*) de M. **Yves-René Naves**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'hydrogénation catalytique de la trans (2.6)-méthyl-2_2, α-irone conduit à deux dihydro-méthyl-2_2, α-irones qui paraissent différenciées par la disposition des atomes C_1 et C_6 par rapport au plan commun aux liaisons entre les atomes C_2, C_3, C_4 et C_5.

Dans une précédente Note ([1]), j'ai décrit deux des quatre méthyl-2_2, α-irones (I) racémiques, isolées en proportions notables du produit de la cyclisation par le trifluorure de bore des mélanges de méthyl-9-pseudoirones stéréoisomères. Il s'agit d'une cis(2.6)-méthyl-2_2, α-irone, semicarbazone F 189-190° et d'un des isomères trans(2.6), semicarbazone F 214-216°. J'ai, en outre, récemment préparé l'une des méthyl-2_2, β-irones racémiques, semicarbazone F 186-187°; phényl-4-semicarbazone F 177-178°; dinitro-2.4-phénylhydrazone (DNP) F 157,5-158°,5.

Ainsi qu'on pouvait le prévoir, l'hydrogénation en dihydro-méthyl-2_2-irones au contact du nickel Raney s'est révélée plus ardue que l'opération correspondante effectuée sur les irones α; elle est, en outre, moins sélective dans le cas de l'isomère cis(2.6). J'ai en effet obtenu, à partir du produit de l'hydrogénation de cet isomère, la semicarbazone (II) du dérivé dihydro-2_1, 2_2; F 190-191° (DNP F 140-141°) et celle (III) du dérivé dihydro-3.4; F 189-190° (DNP F 163-164°). A partir du produit de l'hydrogénation de la cétone trans(2.6) j'ai préparé les semicarbazones de deux dihydro-2_1, 2_2-trans(2.6)-méthyl-2_2, α-irones (IV*a* et IV*b*); *a* : F 190,5-191°,5 (DNP F 124-125°);

(*) Séance du 25 avril 1955.

([1]) Y.-R. Naves, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 767.

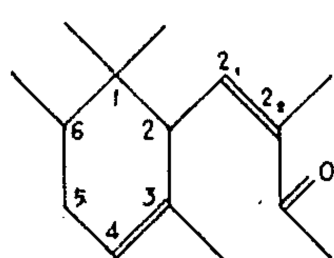
b : F 149,5-150°,5 (DNP F 129-130°), et à partir de celui de la méthyl-2_2, β-irone, la semicarbazone (V) de dihydro-2_1, 2_2, F 157,5-158°,5 (DNP F 158-159°).

Le mélange des semicarbazones (II) et (III) F 164-167°, celui des semicarbazones (II) et (IVa) F 168-171°. Les solutions alcooliques des semicarbazones (II), (IVa), (IVb) et (V) présentent des maxima d'absorption voisins de 226 mμ avec ε proche de 13000, les solutions chloroformiques des DNP correspondantes des maxima de l'ordre de 363-367 mμ avec ε proche de 23000. Des semicarbazones (IVa) et (IVb), j'ai préparé par hydrolyse les cétones correspondantes dont j'ai obtenu les semicarbazones identiques à la matière première. Les caractères des cétones sont [(IVb) entre parenthèses] :

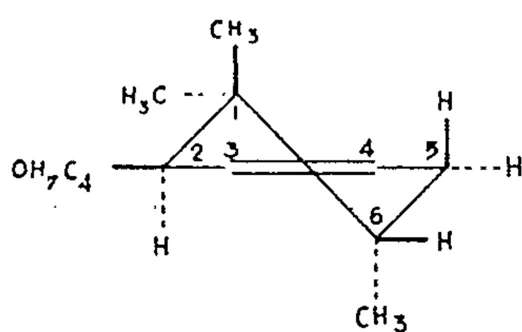
$É_{1,8 \text{ à } 1,9}$ 104-105° (105-105°,5); d_4^{20} 0,9191 (0,9205); n_D^{20} 1,47966 (1,47980); n_F-n_C 0,01013 (0,01010).

Les spectres d'absorption infrarouge des deux cétones sont très voisins, caractérisés par les bandes d'origine cétonique de nombres d'ondes 1708 (1710) et 1167 (1165) et ils renferment avec des intensités sensiblement égales entre les deux spectres les absorptions de nombres d'ondes 1053 et 802-803 par lesquelles j'ai, avec M. Jean Lecomte, caractérisé (1052 et 802 cm^{-1}) la dihydro-2_1.2_2-*trans* (2.6)-α-irone ([2]).

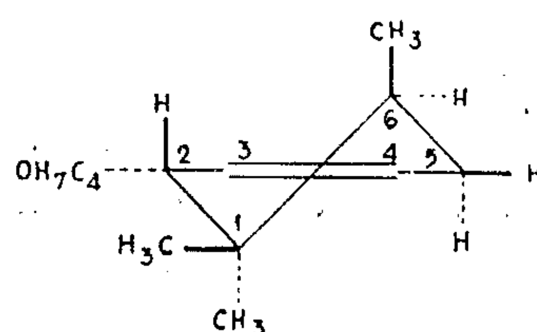
L'hydrogénation des cétones (IVa) et (IVb) conduit à des mélanges de deux tétrahydro-méthyl-2_2-irones considérées comme *trans* (2,6) et stéréoisomères en 2,3.



(I)



(IVa)



(IVb)

On peut supposer que l'isomérie des cétones puisse être décrite en structures demi-chaise, les liaisons entre les atomes C_2, C_3, C_4 et C_5 se trouvant, au moins approximativement, dans un plan et le chaînon butanonique OC_4H_7 étant vraisemblablement équatorial (=χ ou couché) dans les deux constellations. Les schémas (IV a) et (IV b) illustrent ces structures, les lignes poin-

([2]) Y.-R. Naves et J. Lecomte, *Bull. Soc. Chim.*, 1953, p. M 115; Y. R. Naves, *ibid.*, 1954, p. M 326

tillées figurant les liaisons qui s'orientent en dessous de l'hexagone lorsqu'on rabat l'ensemble des liaisons annulaires sur un plan ([3]).

La version d'une constellation dans l'autre, aisée dans le cas des deux formes possibles de la trans (2.6)-méthyl-2_2, α-irone, vraisemblablement du fait de résonances dépendant de l'insaturation en $2_1.2_2$, serait inhibée dans le cas présent par la disparition de celle-ci.

Un Mémoire détaillé paraîtra ultérieurement (*Bull. Soc. Chim*).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur les amines γ-éthyléniques : l'amino-1 hexène-4*. Note (*) de MM. **Olivier Riobé** et **Henri Cottin**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'hexène-4 ol-1 est facilement transformé en ses esters halogénés. La réaction de Gabriel permet de passer de ces halogénures à l'amino-1 hexène-4, avec un rendement de 60 %. La méthode semble pouvoir être appliquée à tous les alcools primaires γ-éthyléniques.

Les alcools primaires γ-éthyléniques étant maintenant très accessibles ([1]), ([2]), il est possible de les utiliser avantageusement comme matières premières pour préparer les amines correspondantes par la technique de Gabriel.

Le rendement de la préparation de l'hexène-4 ol-1, déjà obtenu par l'un de nous ([2]) à partir du mélange des *cis-* et *trans*-méthyl-2 chloro-3 tétrahydropyrannes, a été amélioré en opérant avec une plus grande quantité d'éther et en détruisant l'excès de sodium, non plus par l'eau, mais par l'alcool éthylique.

En suivant les indications de Ruzicka ([3]), on prépare, avec un rendement de 70 %, le *chloro-1 hexène-4*, $C_6H_{11}Cl$ ($É_{760}$ 134°; d_4^{13} 0,901 ; n_D^{13} 1,4442 ; Cl %, trouvé 29,70; calculé 29,96).

Pour comparer ces constantes avec celles des chlorures isomères, nous avons isolé le *chloro-1 hexène-5* $C_6H_{11}Cl$ ($É_{760}$ 131°; d_4^8 0,917; n_D^8 1,4425), préparé par la même technique à partir de l'*hexène-5 ol-1* $C_6H_{12}O$ ($É_{20}$ 73°; d_4^9 0,855; n_D^9 1,4403). Cet alcool est obtenu par action du trioxyméthylène sur le chlorure de pentène-4 yl-magnésium.

Tous les indices de réfraction et les densités, ramenés à la même température, sont réunis dans le tableau suivant :

([3]) *Cf.* revue et références dans W. Klyne, *Progress in stereochemistry*, 1, p. 81-83 (Londres, 1954).

(*) Séance du 25 avril 1955.

([1]) R. Paul, *Bull. Soc. Chim.*, 2, 1935, p. 745.

([2]) O. Riobé, *Ann. Chimie*, 4, 1949, p. 593.

([3]) *Helv. Chem. Acta*, 17, 1934, p. 1602.

	E_{760}.	n_D^{13}.	d_4^{13}.	
Chloro-1 hexène-5	130-132°	0,913	1,4400	
Chloro-1 hexène-4	134	0,901	1,4442	
Chloro-1 hexène-3	129	0,911	1,4405	(3)
Chloro-1 hexène-2	131-133	0,912	1,4465	(4)
Chloro-1 hexène-1	121	0,896	1,4345	(5)

Chauffé en solution acétonique pendant 15 h, avec de l'iodure de sodium sec, le chloro-1 hexène-4 conduit, avec un rendement de 80 % à l'*iodo*-1 *hexène*-4 $C_6H_{11}I$ ($É_{17}$ 70°; d_4^{17} 1,485; n_D^{17} 1,5160; I % trouvé 60,25; calculé 60,48).

Dans la méthode de Gabriel, l'halogénure d'alcoyle réagissant sur le phtalimide potassique, jouait le rôle de solvant. Nous avons employé les fractions de pétrole à haut point d'ébullition comme solvant de la réaction. Le mélange, en quantités équimoléculaires, d'iodure d'hexényle et de phtalimide est alors chauffé au bain d'huile à 190° pendant un minimum de 15 h. L'*hexényl phtalimide* $C_{14}H_{15}O_2N$ (F 55°; N %, trouvé 6,00; calculé 6,11), cristallise après distillation du solvant.

En chauffant l'hexényl phtalimide en solution alcoolique avec un léger excès d'hydrate d'hydrazine, suivant la modification de Ing et Manske (6), un abondant précipité se produit dès le début de l'ébullition. Après traitement du précipité par la soude, la couche surnageante est décantée et séchée pendant quinze jours sur quelques fragments de potasse fondue. Par distillation, on obtient l'*amino*-1 *hexène*-4 $C_6H_{13}N$($É_{760}$ 134°; d_4^{21} 0,789; n_D^{21} 1,4380; N %, calculé 14,14; trouvé 14,00).

Comme les amines éthyléniques, l'hexénylamine-1.4 s'hydrate et se carbonate très facilement. Deux dérivés cristallisés caractéristiques de cette amine ont été préparés : le *picrate d'amino*-1 *hexène*-4 $C_{12}H_{16}N_4O_7$(F 125°; N %, trouvé 17,00; calculé 17,07) et l'*oxalate acide d'amino*-1 *hexène*-4 $C_8H_{15}O_4N$ (F 139°; N %, trouvé 7,25; calculé 7,41).

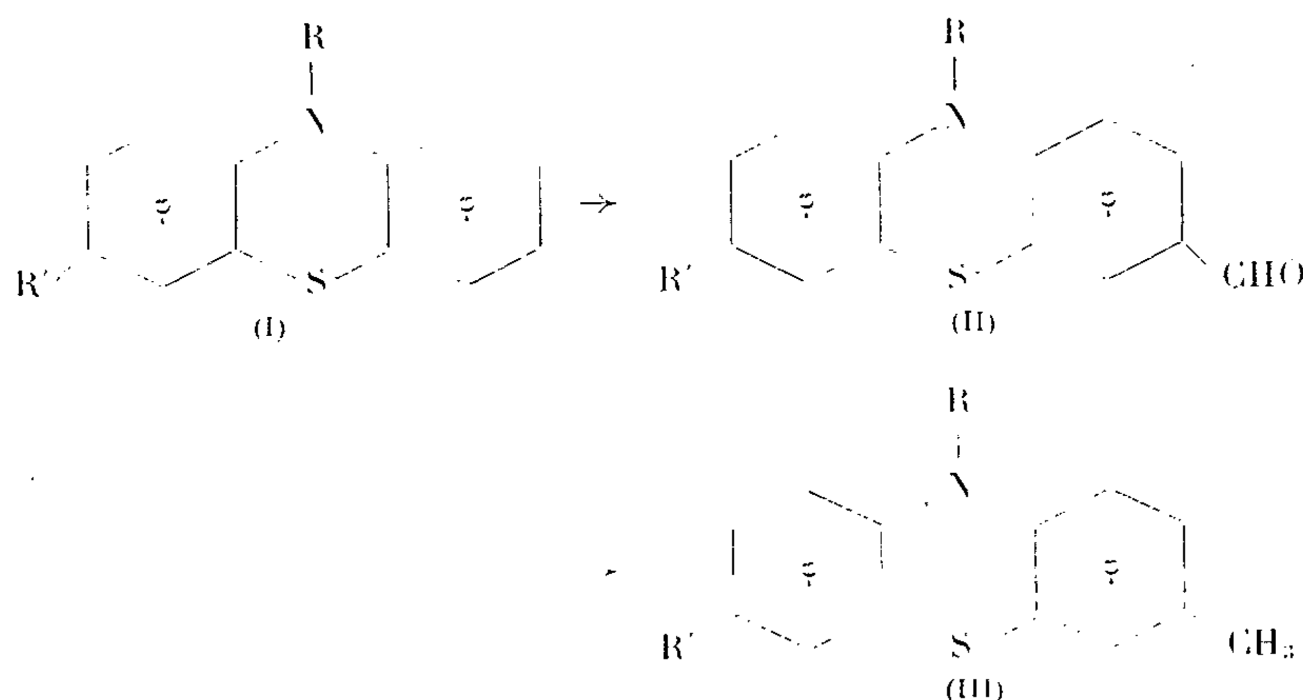
CHIMIE ORGANIQUE. — *La réaction du N-méthylformanilide avec quelques alcoyl-*10 *phénothiazines et alcoyl-*10 *phénothiazines à substitution nucléaire.* Note de Mlle **Germaine Cauquil** et M. **André Casadevall**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans la réaction du N-méthylformanilide avec les alcoyl-10 phénothiazines celles-ci sont substituées sur la position nucléaire libre située en *para* de l'atome d'azote, conduisant aux aldéhydes correspondants. La réduction aisée de ces aldéhydes offre une méthode d'introduction du groupe méthyle en position 3 ou 7.

(4) Smets, *Acad. Roy. Belg.*, 21, 1947, p. 3.
(5) Kirmann et Grard, *Comptes rendus*, 190, 1930, p. 876.
(6) *J. Chem. Soc.*, 1926, p. 2348.

L'étude de l'acylation d'acyl-10 phénothiazines par réaction de Friedel et Crafts et par réaction du N-méthylformanilide a montré que ces deux réactions de substitution électrophile conduisent dans ce cas à des résultats très différents : la C-acylation dans la réaction de Friedel et Crafts ([1]), la N-acylation dans la réaction du N-méthylformanilide ([2]). Nous nous sommes alors proposés d'étudier la réactivité d'alcoyl-10 phénothiazines soumises à ces deux modes d'acylation. Nous avons examiné en premier lieu le comportement d'alcoyl-10 phénothiazines et de dialcoyl-3.10 phénothiazines dans leur réaction avec le N-méthylformanilide, catalysée par l'oxychlorure de phosphore.

Dans tous les cas la réaction conduit à la monosubstitution dans la position nucléaire libre située en *para* de l'atome d'azote avec formation de l'aldéhyde juxtanucléaire correspondant; l'emplacement de la substitution est identifié par passage au dérivé méthylé synthétisé par une autre voie ([3]) :



Il convient de remarquer qu'il y a monosubstitution quelles que soient les quantités de N-méthylformanilide et d'oxychlorure de phosphore utilisées par molécule-gramme d'alcoyl-10 phénothiazine. De plus la réaction effectuée sur la triméthyl-3.7.10 phénothiazine laisse cette dernière inaltérée, ce qui indique la spécificité des positions 3 et 7 dans la réactivité d'alcoyl-10 phénothiazines, vis-à-vis du N-méthylformanilide + oxychlorure de phosphore.

Méthylal-3 méthyl-10 phénothiazine $C_{14}H_{11}ONS$ (II, $R = CH_3$, $R' = H$). — La méthyl-10 phénothiazine en solution dans l'*o*-dichlorobenzène traitée 4 h à 95-100° par la quantité équimoléculaire de N-méthylformanilide et d'oxychlorure de phosphore fournit après décomposition par l'acétate de sodium en solution aqueuse, le méthylal-3 méthyl-10 phénothiazine ([4]) E_1 215-217°,

---

([1]) Mlle CAUQUIL et M. CASADEVALL, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 908; 240, 1955, p. 538.
([2]) Mlle CAUQUIL et M. CASADEVALL, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1569.
([3]) Mlle CAUQUIL, M. CASADEVALL et Mme CASADEVALL, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1363.
([4]) BUU-HOÏ et HOAN, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 1834.

F 89° (acétate d'éthyle), Rdt 69 %. Oxime en aiguilles jaunes pâles F 157° (acétate d'éthyle).

Le rendement est de 83 % en utilisant deux fois les quantités stœchiométriques de N-méthylformanilide et d'oxychlorure de phosphore.

Par réduction de Wolf-Kishner on obtient la diméthyl-3.10 phénothiazine, E_3 185-187° aiguilles incolores F 143° (éthanol ou acétate d'éthyle) ([3]), ([4]); Rdt 92,5 %.

Méthylal-3 éthyl-10 phénothiazine $C_{15}H_{13}ONS$ (II, $R=C_2H_5$, $R'=H$). — La réaction effectuée sur l'éthyl-10 phénothiazine conduit au méthylal-3, éthyl-10 phénothiazine E_2 210-212°, plaques rectangulaires jaunes F 101° (acétate d'éthyle-éthanol), Rdt 82,5 %. Semicarbazone en aiguilles jaunes F 256° (éthanol). (N % trouvé, 18,02; calculé pour $C_{16}H_{16}ON_4S$, 17,95.)

Par réduction de Wolf-Kishner on a la méthyl-3 éthyl-10 phénothiazine, aiguilles incolores F 131° (éthanol); rendement quantitatif.

Méthylal-3 phényl-10 phénothiazine $C_{19}H_{13}ONS$ (II, $R=C_6H_5$, $R'=H$). — La phényl-10 phénothiazine traitée dans les mêmes conditions que précédemment donne le méthylal-3 phényl-10 phénothiazine E_2 243-245°, prismes jaunes F 113° (acétone-éthanol), Rdt, 63 %. Semicarbazone, aiguilles jaunes F 237° (acétate d'éthyle). (N % trouvé 15,74; calculé pour $C_{20}H_{16}ON_4S$, 15,55.)

La réduction de Wolf-Kishner fournit la méthyl-3 phényl-10 phénothiazine E_2 220°, F 115° (acétone-éthanol); Rdt 81 %.

Méthylal-7 diméthyl-3.10 phénothiazine $C_{15}H_{13}ONS$ (II, $R=R'=CH_3$). — La diméthyl-3.10 phénothiazine réagit dans les conditions déjà indiquées et fournit le méthylal-7 diméthyl-3.10 phénothiazine E_1 213-214°, écailles jaunes F 113° (éthanol-acétate d'éthyle); Rdt 48 %. Oxime, aiguilles jaunes F 167° (alcool). (N % trouvé, 10,48; calculé pour $C_{15}H_{14}ON_2S$, 10,37.) Semicarbazone, paillettes jaunes, F 241° (alcool).

La réduction de Wolf-Kishner donne la triméthyl-3.7.10 phénothiazine, $E_{0,5}$ 185-187° grains incolores F 81° (éther de pétrole); rendement quantitatif.

Méthylal-7 méthyl-3 éthyl-10 phénothiazine. $C_{16}H_{15}ONS$ (II, $R=C_2H_5$, $R'=CH_3$). — On l'obtient dans la réaction avec la méthyl-3 éthyl-10 phénothiazine sous forme d'un liquide jaune orangé extrêmement visqueux et incristallisable, $É_1$ 219-220°, Rdt 72 %. Semicarbazone en aiguilles jaunes orangées F 221° (alcool) (N % trouvé 18,02; calculé pour $C_{16}H_{16}ON_4S$, 17,95). La réduction de Wolf-Kishner donne la diméthyl-3.7 éthyl 10 phénothiazine $É_1$ 187-188°, cristaux incolores F 58° (éther de pétrole-benzène); Rdt 96 %.

Méthylal-7 méthyl-3 phényl-10 phénothiazine. $C_{20}H_{15}ONS$ (II, $R=C_6H_5$, $R'=CH_3$). — La réaction effectuée sur la méthyl-3 phényl-10 phénothiazine fournit le méthylal-7 méthyl-3 éthyl-10 phénothiazine, liquide jaune orangé incristallisable $É_1$ 238-240°, Rdt 49 %. Semicarbazone en écailles jaunes F 182° (méthanol) (N % trouvé, 13,76-13,85; calculé pour $C_{21}H_{18}ON_4S.CH_3OH$,

13,79). La réduction de Wolf-Kishner conduit à la diméthyl-3,7 phényl-10 phénothiazine É$_1$ 220-221°; Rdt 81 %, petits cristaux incolores F 131° (benzène éther-de pétrole).

GÉOLOGIE. — *Les grès quaternaires littoraux en Provence occidentale.* Note de MM. **Jean-J. Blanc** et **Eugène Bonifay**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Quatre phases dunaires importantes ont été observées du Tyrrhénien final à l'époque actuelle. Ces témoins attestent l'importance des actions éoliennes littorales durant la régression post-tyrrhénienne et la transgression flandrienne, en Basse-Provence occidentale.

Les dunes fossiles du littoral provençal montrent l'importance des actions éoliennes pendant la régression post-tyrrhénienne. Nous avons précédemment décrit quelques-uns de ces témoins de grès dunaires [1]. Les travaux que nous avons poursuivis depuis lors dans ce domaine en Provence occidentale et aux Iles d'Hyères nous permettent, à l'aide des données stratigraphiques et lithologiques recueillies, de préciser la place de ces terrains dans la chronologie du Quaternaire supérieur.

Postérieurement au niveau du Tyrrhénien II, représenté par des conglomérats (cordons littoraux) à La Mède (étang de Berre), la Madrague des Lecques, Bandol, Sanary, et dont nous avons récemment reconnu la présence sur la côte Nord de l'île de Port-Cros (Iles d'Hyères) [2], les actions éoliennes se traduisent par quatre phases dunaires importantes.

1. *Une première formation de grès blancs très durs, riche en calcaire d'origine organique* (algues calcaires, foraminifères, débris coquilliers, atteignant 83 % de la masse totale sur terrain métamorphique, à la Pointe du Tuf, Port-Cros) fait suite immédiatement au conglomérat marin auquel elle est souvent directement liée : on a là un dépôt de plage, ou de haut de plage repris par le vent. Ces grès sont bien visibles à la Madrague des Lecques et à Bandol. A la Garonne (près Toulon), à Porquerolles et à la base de la Pointe du Tuf à Port-Cros, le conglomérat marin n'est pas visible, mais ce grès blanc semble indiquer la présence d'un niveau tyrrhénien proche du niveau actuel de la mer et peut-être un peu abaissé par rapport à celui-ci.

2. *Le dépôt des grès blancs est suivi d'une phase de consolidation, puis d'érosion*; à ce stade succède la formation d'un grès dunaire (40 % de quartz ronds-mats à Porquerolles) de couleur rose, contenant encore de

---

(1) *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 3, 1953, p. 8478-63.

(2) Note en préparation.

nombreux organismes marins remaniés. Ces grès, légèrement argileux et moins bien cimentés que les précédents (68 % de calcaire à Porquerolles), constituent une vraie dune fossile visible à Bandol, la Garonne et Porquerolles (Cap des Mèdes et Cap de la Tuffière). A la Pointe du Tuf de Port-Cros cette assise est bréchoïde, mêlée à des éclats de phyllades et de quartz anguleux. Elle contient des coquilles de gastéropodes terrestres; il en est de même à Bandol et à la Garonne. La surface de cette formation est ravinée par des éboulis altérés et des terres rouges (29 à 32 % d'argile et d'éléments fins).

3. *Les éboulis et terres rouges sont surmontés par une dune plus récente*, qui paraît correspondre au maximum de la régression post-tyrrhénienne. Cette phase est très bien représentée sur le littoral provençal; on peut lui rattacher la plupart des plus beaux témoins dunaires des côtes de Provence : golfe de Marseille, la Madrague des Lecques, dune fossile de Sauviou (près Sanary), grès de la Coudourière (près Sanary), dune fossile des Sablettes, et la plupart des grès des Iles d'Hyères (pointe à l'Ouest de Marma, grès supérieurs de la Pointe du Tuf à Port-Cros; grès de Bagaud; grès de l'anse des Grottes au Levant).

4. *Dans des éboulis plus récents et non rubéfiés*, contemporains de la transgression flandrienne, se trouvent des témoins dunaires dont le dépôt s'est effectué jusqu'à la fin du Pleistocène. On les retrouve actuellement en de nombreux points du littoral provençal : Étang de Berre, Plan des Cailles (entre Marseille et Cassis), Madrague des Lecques, baie de la Moutte, île de Porquerolles. Le ciment est tendre, assez pauvre en calcaire sur terrain métamorphique (36 % à Porquerolles). La morphologie et la granulométrie des quartz montrent le mélange à des stocks plus anciens.

Enfin, signalons que ces actions éoliennes se sont poursuivies jusqu'à la période actuelle en quelques points du littoral provençal directement exposés au Mistral : dunes récentes et sub-actuelles d'Anjarre et de Bonneveine (Marseille) et celles de la Madrague des Lecques dans la baie de La Ciotat.

GÉOLOGIE. — *Sur la formation et l'évolution des poches de dissolution.*

Note de M. **Antoine Bonte**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'altération des roches calcaires se manifeste, sous certaines conditions, par la formation de poches de dissolution dont les parois sont garnies d'argile brune ou noire, résidu de décalcification.

Dans le Nord de la France de telles poches se développent à la surface de la craie, au contact du Tertiaire qui s'infléchit dans les cavités de dissolution, avec intercalation d'argile à silex.

Contrairement aux opinions anciennes, il est admis aujourd'hui que l'argile à silex puisse se former à l'époque actuelle. Inexistante dans les zones couvertes par une couche argileuse, qui protège efficacement la surface de la craie contre les eaux d'infiltration, elle apparaît dès l'enlèvement de cette chape protectrice [1].

Cependant la disparition de la couche imperméable n'implique pas nécessairement la présence de poches et d'argile à silex, car on n'observe plus aucune trace de dissolution superficielle dans les régions crayeuses complètement déblayées. Par contre, le phénomène se manifeste dans toute son ampleur, au voisinage même des affleurements de sables thanétiens.

Deux conditions semblent nécessaires pour la formation des poches de dissolution : l'intervention d'eaux chargées de gaz carbonique et leur écoulement lent. Le phénomène ne pourra donc se produire tant qu'une *chape imperméable* s'opposera à l'infiltration des eaux pluviales; il faudra, en outre, qu'une *couche perméable* leur assure une lente percolation. Ainsi les eaux d'infiltration se satureront dès le sommet de la craie et la dissolution sera limitée à la surface de contact.

Le même phénomène se produit, dans des conditions analogues, avec les calcaires dinantiens sous couverture tertiaire sableuse; avec les calcaires jurassiques sous recouvrement de sables verts albiens ou de sidérolithique; et, de façon plus générale, avec tous les massifs calcaires surmontés d'une couche perméable assurant aux eaux d'infiltration le maximum d'efficacité. Il donne naissance parfois à des gîtes-témoins en poches de très grandes dimensions.

Entre la naissance des cavités et leur disparition, il existe toute une série d'états intermédiaires qui permettent de définir plusieurs stades dans l'évolution des poches de dissolution.

Stade I. — La chape argileuse étant intacte, l'eau ruisselle intégralement; il n'y a pas d'infiltration et la surface du calcaire est régulière.

Stade II. — La chape argileuse, enlevée par l'érosion, dégage la couverture perméable sous-jacente; l'eau s'infiltre lentement et la dissolution est cantonnée à la surface du calcaire. Cette dissolution se manifeste, au début, par un simple liséré d'argile de décalcification, puis par des poches qui se développent rapidement et dans lesquelles la couverture perméable s'affaisse, descendant à un niveau inférieur à son niveau normal.

Stade III. — Le calcaire à son tour est découvert. Comme il est déjà altéré, l'infiltration y est très rapide par les diaclases non remplies, et la

(1) M. Leriche, *Bull. Serv. Carte Géol. Fr.*, 45, 1944, n° 216, p. 9; A. Bonte, *Ann. Soc. Géol. Nord*, 74, 1954, p. 71.

dissolution tend à se déplacer vers la profondeur. Les poches formées antérieurement et encore obturées sont seules soumises à la dissolution.

Sur une pente accusée, le ruissellement étant appréciable, la dissolution ne se poursuit plus qu'au ralenti et progressivement les poches sont tronçonnées par le haut jusqu'à disparition complète. Sur un plateau, où le ruissellement est faible, les poches sont encore le siège de phénomènes de dissolution importants : cependant elles ne peuvent plus s'élargir car, à leur périphérie, l'infiltration dans le calcaire est rapide; mais elles s'approfondissent et évoluent en boyaux. Les dépressions dues à l'affaissement des remplissages sont compensées par les limons superficiels, s'il en existe. Finalement les poches se vident complètement par soutirage, laissant à la surface du plateau des cavités béantes.

Stade IV. — La surface du calcaire est complètement déblayée : les poches ont été rabotées et les dépôts résiduels entraînés. L'infiltration est instantanée et la dissolution ne s'exerce plus qu'en profondeur.

Ces différents stades dans le temps sont matérialisés dans l'espace par la répartition des poches en zones ceinturant les témoins des formations perméables nécessaires à leur élaboration. La largeur des auréoles, qui se moulent sur les moindres digitations de la surface topographique, dépend à la fois de l'intensité de la dissolution et de la valeur de la pente.

Cet aspect de la dissolution ne semble pas avoir été envisagé jusqu'ici dans l'étude du modelé des régions calcaires; il serait peut-être susceptible d'expliquer certaines modalités de leur évolution.

GÉOLOGIE. — *Sur la stratigraphie du Jurassique de Kutch (Inde)*. Note de M. **Surendra Kumar Agrawal**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'âge Callovien des « couches à *macrocephalus* » est démontré en se basant sur l'étude de la faune.

Le Jurassique marin très fossilifère de la presqu'île de Kutch et des îles voisines de Patcham, Karrir, etc., a été subdivisé d'après les travaux de Stoliczka, de W. Waagen (¹), de Raj Nath (²) et de L. F. Spath (³), en quatre groupes : Patcham, Chari, Katrol et Umia, allant de bas en haut du Bathonien au Tithonique et même jusqu'au Crétacé moyen (d'après Raj Nath qui distingue au-dessus d'Umia *s. str.* les couches d'Ukrar et les séries de Bhuj).

(¹) *Pal. Indica*, sér. IX, 1, pt 1, 1873.

(²) *Quart. J. Geol. Min. Met. Soc. India*, 4, 1932, p. 161-174, 1 pl. et *Proc. 29e Indian Sci. Congress*, 1942, p. 93-106.

(³) *Pal. Indica*, n. s. IX, n° 2, 1927-1933, p. x-945, 133 pl.

Un lever sur le terrain en 1946 et 1952 dans le Nord et le Sud de Bhuj et les faunes récoltées à Jhura Hill, actuellement à l'étude, me permettent d'apporter des précisions à la stratigraphie de cet ensemble ([4]). Mais cette Note ne concerne que le Groupe de Chari et ses subdivisions.

Les couches définies sous ce nom par Stoliczka n'affleurent pas au village de Chari, ni dans ses environs, mais au plus près, à plusieurs kilomètres de là, au voisinage de Keera Hill. Dans cette localité et à Jhura Hill seulement se trouve la formation typique « *Golden oolite* ». Les affleurements du Groupe de Chari à Jhura (ou Jhurio) Hill couvrent une très large étendue, mais ne se trouvent pas au village du même nom. Par contre à Habo Hill, dans le Nord-Est de Bhuj, on a de bonnes coupes des couches de Chari et le village de Habae se situe sur les affleurements. C'est pourquoi je propose de remplacer le terme de « Groupe de Chari » par celui de « Séries de Habo ».

La subdivision introduite par Waagen et par Spath, en zones désignées d'après les espèces européennes, n'est pas satisfaisante, car ces espèces ne se trouvent généralement pas dans les couches indiennes correspondantes. Ainsi, Spath ayant divisé le « Groupe de Chari » en couches à *macrocephalus*, *rehmanni*, *anceps* et *athleta* et oolite de Dhosa, ne cite dans son Mémoire que *Reineckeia* aff. *rehmanni*. A Jhura Hill se trouve aussi un spécimen brisé légèrement différent de *Reineckeia anceps*.

Il est donc prudent de désigner ces formations sous des termes locaux dont le synchronisme avec les niveaux stratigraphiques universels ne pourra être établi qu'après une étude détaillée des coupes, de la faune et de la lithologie.

Dans la région de Jhura Hill les séries de Habo comprennent :

1° Des schistes à la partie inférieure. A la base se trouvent des bancs calcaires et la « *Golden oolite* », et au sommet des niveaux à nombreux Nuculidés et autres Lamellibranches (« *Nucula Flags* » de Blake).

2° La partie médiane est formée de grès grossiers avec des schistes. « *Rhynchonella microrhyncha*, *R. nobilis* et plusieurs espèces de *Reineckeia* et de *Reineckites* se trouvent vers le haut.

3° A la partie supérieure prédominent les schistes.

4° La série se termine par l'oolithe de Dhosa, excellent repère, mais dont le nom est également mal choisi, car le village de Dhosa (=Dhonsa) est situé sur les couches du Katrol. Les deux localités de Jhura Hill : Medisar et Bhakhri donnant de bons affleurements de l'oolithe de Dhosa, je propose de remplacer ce nom par celui de « Oolithe de *Mebha* ».

Les « *Nucula Flags* » de Blake, à Badi, ont fourni *Obtusicostites ushas*

([4]) Pour les noms de localités, *voir* RAJ NATH, 1932 (*loc. cit.*), pl. XII.

que Spath ([3]) range dans les « couches à *anceps* ». Cependant on y trouve, en plus de *Nucula*, *Nuculoma*, etc., les genres *Indocephalites*, *Kamptokephalites*, des couches à « *macrocephalus* ». Il est donc préférable de rapporter les « *Nucula Flags* » de Badi à ce niveau.

Les couches à *macrocephalus* sont attribuées par la majorité des auteurs au Callovien; cependant Spath les rattache au Bathonien.

Dans le Kutch, les genres de *Macrocephalitidæ* qu'elles renferment : *Macrocephalites*, *Kamptokephalites*, *Indocephalites*, etc. sont tous, d'après Arkell, du Callovien. En Angleterre *Macrocephalites* est cantonné dans le Cornbrash supérieur et *Clydoniceras* le précède dans le Cornbrash inférieur. *Pleurocephalites tumidus*, utilisé par Spath pour désigner le niveau supérieur des « couches à *macrocephalus* » de Kutch est, d'après Spath lui-même, du Callovien. Des formes des « Séries de Habo », comme *Macrocephalites charriensis*, *Indocephalites diadematus*, *I. chrysoolithicus*, sont indiquées comme calloviennes à Madagascar ([5]). Un *Ceromyopsis*, des schistes de la partie inférieure des séries de Habo, se rapporte aux formes du groupe de *C. striata*-*C. sarthacensis* (deux espèces non séparables) inconnues plus bas que le Callovien. Si cette espèce est citée par Nicolaï dans le Bathonien supérieur-Callovien du Sud-Ouest de Madagascar, ceci est normal, car il s'agit des « couches à *macrocephalus* ». *Ctenostreon proboscideum* des mêmes niveaux confirme l'âge Callovien. *Lopha marshii*, bien qu'existant du Bajocien à l'Oxfordien, abonde en Angleterre dans le Cornbrash supérieur; dans le Kutch cette espèce ne descend jamais plus bas que le « Habo » inférieur.

L'absence de *Clydoniceras discus* dans les mêmes niveaux, argument négatif, est cependant en faveur de l'âge callovien du « Chari ». D'après F. Douvillé ([6]), cette espèce caractérise « l'horizon le plus supérieur du Bathonien » et le genre lui-même semble s'éteindre avant le Callovien. Il faut donc inclure les « couches à *macrocephalus* » de Kutch dans le Callovien.

Leur faune est très voisine de celle des « couches à *macrocephalus* » de Madagascar qui sont calloviennes dans leur totalité, d'après les uns [Barrabé ([7])], ou en partie, d'après Besairie. A Madagascar, jamais *Clydoniceras* n'est associé aux *Macrocephalitidæ*, mais par contre on trouve : *Ceromyopsis sarthacensis*, *Macrocephalites charriensis*, *Lopha marshii*, etc., Il y a donc identité complète, même pour le faciès, avec le Kutch. Les « couches à *macrocephalus* » malgaches seraient ainsi dans leur totalité calloviennes.

([5]) H. Besairie et V. Hourcq, *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 228; Nicolaï, *Ann. Paleont.*, 36-37, 1950-1951.

([6]) *Mém. Soc. géol. Fr.*, n. s., 22, Mém. 48, 1943.

([7]) *Mém. Soc. géol. Fr.*, 5, nos 3-4, 1929.

CRYOPÉDOLOGIE. — *L'origine des sols striés et polygonaux des Andes de Santiago (Chili).* Note de M. **Louis Lliboutry**, transmise par M. Léon Moret.

Dans les Andes de Santiago ces sols structuraux sont dus à l'élimination en certains endroits de toute la terre meuble par l'eau de fusion, à la sédimentation des cailloux disséminés dans le mollisol intermédiaire, et au gonflement de ce mollisol lors de son regel nocturne.

Les sols polygonaux et striés abondent dans les Andes de Santiago entre 3 400 et 4 200 m, de préférence sur les terrains morainiques. Il faut distinguer parmi les sols striés :

1° Des rangées de pierres dirigées suivant la ligne de plus grande pente, espacées de 1 à 3 m (*sols striés de grande période*).

2° Des rangées de pierres également dirigées suivant la ligne de plus grande pente, espacées d'une vingtaine de centimètres, et pouvant coexister avec les précédents (*sols striés de petite période*). Ils se forment au printemps sous une faible couche de neige en fusion, lorsqu'elle présente des sillons de fusion (*Schmelzwasserfurchen* de Von Klebelsberg) : une rangée de pierres apparaît sous chaque sillon suivant le processus indiqué plus loin. (Notons au passage que de petits pénitents, de 10 à 20 cm de haut, alignés est-ouest, peuvent recouper ces sillons de fusion, mais c'est un phénomène superficiel, et en dessous toute la neige est gorgée d'eau, qui s'écoule le long des sillons de fusion.)

3° Des sols striés de quelques centimètres de période, qu'on observe même sur des terrains horizontaux, dus d'après Troll au vent dominant (1). Le fait qu'ils soient toujours alignés est-ouest et les conditions climatiques où on les observe montrent qu'ils sont dus à la fusion du sol gelé par les rayons solaires dans un air froid et sec, suivant le même mécanisme que les micropénitents de neige ou de glace (2). Aussi les appellerons-nous *micropénitents de terre*. Ce ne sont pas des sols structuraux.

De même l'on observe parmi les sols polygonaux : 1° des polygones de 1 à 3 m de diamètre, analogues aux sols striés de grande période; 2° plus rarement, des flaques de terre jaune émergeant périodiquement d'un lit de cailloux (intervalle de l'ordre de 20 cm).

On n'a pas encore observé un sol structural en train de se constituer car presque toutes les observations ont été faites en été, lorsque le sol est

(1) C. Troll, *Geol. Rundsch.*, 34, 1944, p. 545-694.
(2) L. Lliboutry, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 952 et 1191.

entièrement sec, et non au printemps, au moment de la fusion de la neige [3]. A cette époque on s'aperçoit que de l'eau courante très limoneuse coule parmi les pierres formant les stries, sur la couche gelée, alors qu'elle suinte à peine dans le terrain voisin, pourtant gonflé au maximum d'eau et ayant l'aspect caractéristique d'un *mollisol*. Et cela même si le sol gelé se trouve plus bas sous le mollisol que sous les pierres. Ainsi à 16 h un jour sans nuages fin novembre, sur une pente à 36° dégarnie de neige mais en aval d'une flaque de neige, le sol était gelé à 18 cm de la surface sous les rangées de pierres et à 54 cm sous le mollisol. La convection d'eau fait pénétrer dans le mollisol l'onde chaleur diurne plus profondément que dans un terrain sec, et il n'est pas besoin de faire intervenir l'onde annuelle [4]. L'écartement des stries (1 m) était en rapport avec ces profondeurs : pour un écartement plus faible, l'eau courante quitterait les stries; pour un écartement plus fort, elle chercherait à s'écouler en des points intermédiaires.

L'on est en droit de conclure que *le sol structural est un processus d'ablation du sol*, et que si l'on observe des concentrations de pierres en certains points, c'est parce que la terre en est partie. Cela explique la direction des stries, la liaison parfois signalée entre polygones et fentes de dessiccation, peut-être aussi la possibilité de formation au fond d'un lagon, lorsqu'il y a des infiltrations importantes. Si les sols structuraux remplacent les ravineaux, c'est en premier lieu à cause de l'absence d'averses, qui emporteraient les pierres.

D'autre part, les nombreuses théories émises jusqu'à présent admettent, sans évidence expérimentale, des déplacements vers le haut ou centrifuges des pierres. Or le seul fait expérimental signalé est au contraire une chute des pierres, plus denses, à travers le mollisol [4]. Il peut s'y ajouter (surtout pour les petits polygones) une exsudation de la terre meuble vers la surface, entraînée par les pipkrakes.

Dans une forme plus évoluée de sols structuraux, en particulier dans les stries et polygones de grande période que l'on observe sur les glaciers rocheux, ou sur les glaciers recouverts lorsque la moraine d'ablation atteint une épaisseur suffisante, les pierres occupent des sillons et y sont redressées, le terrain intermédiaire est bombé. Beaucoup plus de terre meuble a été enlevée par l'eau de fusion, et d'autre part le gonflement nocturne du mollisol a comprimé latéralement les rangées de pierres.

---

[3] A. CAILLEUX et G. TAYLOR, *Cryopédologie*, Hermann, 1954; *cf.* toutefois E. FLOHR, *Z. Ges. für Erdkde.*, 1935, p. 353-369.

[4] J. MICHAUD et A. CAILLEUX, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 314.

PALÉONTOLOGIE. — *Sur un membre antérieur du Dinosaurien sauropode* Bothriospondylus *Owen recueilli à Madagascar.* Note de M. **René Lavocat**, présentée par M. Charles Jacob.

Observations sur un spécimen trouvé récemment à Madagascar. Caractères de la main : confirmation de la présence d'une seule phalange onguéale, située au pouce. Au carpe : présence d'os de petite taille précisant les homologies de l'os principal.

Sur deux points importants la connaissance du membre antérieur des Dinosauriens sauropodes était jusqu'à maintenant incomplète et incertaine. Les nombreuses reconstitutions montrant trois phalanges onguéales à chaque main sont purement hypothétiques. C. W. Gilmore (1), après d'autres auteurs, considère comme beaucoup plus probable qu'il existait une seule phalange onguéale, celle du pouce, et que les autres étaient absentes ou non ossifiées. « Si l'on considère, dit-il, que l'on connaît maintenant un nombre considérable de mains de Sauropodes trouvées les os en connexion et qu'aucune n'a jamais été découverte avec plus d'une phalange onguéale associée, l'évidence négative ainsi obtenue semble prouver qu'une seule existait en effet. » La portion importante de squelette que j'ai recueillie à Madagascar, au cours d'une mission qui a reçu l'appui des Organismes scientifiques de France et de Madagascar et du Service géologique de Madagascar, renforce considérablement l'opinion de Gilmore. En effet, le membre antérieur gauche complet a été trouvé en connexion anatomique, *avec une seule phalange onguéale conservée*, celle du pouce. D'autre part, comme dans *Gigantosaurus* d'Afrique Orientale, *Apatosaurus* d'Amérique et d'autres, la seconde phalange du doigt II paraît être réduite à un fort nodule. Enfin la fouille qui m'a permis de dégager le membre droit du *Bothriospondylus* de Madagascar, dont la main était fortement dissociée, n'a fourni elle aussi qu'une seule phalange onguéale, symétrique exacte de celle de la main gauche. Eu égard aux conditions de gisement, observées très en détail, ces faits, sans peut-être une certitude définitive, paraissent appuyer très fortement l'opinion de Gilmore.

Un autre problème est celui de la structure du carpe. Très rares sont les découvertes comportant cette région réellement en place. Le plus souvent on attribue au carpe un os isolé trouvé au voisinage. On admet, soit un, soit deux os de taille assez forte, considérés généralement l'un comme radial, l'autre comme le cubital. Tel ou tel petit os trouvé à proximité a été aussi rapporté au carpe, avec doute et sans dénomination précise. H. F. Osborn (2) a fait observer que l'os réputé radial, ayant en fait des

(1) *Mem. Carnegie Mus.*, 11, n° 4, 1936, p. 221-222.

(2) *Bull. Amer. Mus. Nat. Hist.*, 20, art. 14, 1904, p. 181-190.

facettes articulaires précises avec les métacarpiens, devait être en réalité l'équivalent des osselets de la rangée distale. Le spécimen récemment extrait fournit en faveur de cette opinion un argument qui nous paraît décisif. Non seulement en effet l'os principal du carpe, de forme et de dimensions comparables à ceux connus, est clairement en connexion anatomique directe avec les Mtc I, II et probablement III, mais encore, reposant sur la partie proximale de cet os, deux autres, de taille réduite, peuvent être observés. Le premier, de section approximativement circulaire comme dans un tore, suit de très près le contour de l'os principal, faisant un quart de tour sur son bord externe puis dorsal. L'autre, mal visible et difficile à dégager, paraît être de forme subsphérique. Il est situé du côté palmaire externe de l'os principal. L'homologie exacte : un radial et un os central ? deux os centraux ? de ces éléments et difficile à préciser. Mais il semble bien que, quelle que soit cette homologie, la seule présence de ces os suffise à prouver que dans le cas de *Bothriospondylus*, et très probablement aussi des autres genres, ce n'est pas au radial qu'il faut assimiler l'os principal, mais aux éléments de la série distale.

La conservation remarquable des spécimens, non déformés, en bonne connexion anatomique et faciles à dégager, appuyée par des observations détaillées sur le terrain, permet donc de préciser deux points importants de l'anatomie des Sauropodes, points que les recherches faites dans les très riches gisements d'autres contrées n'avaient pas permis d'élucider. Les nouvelles fouilles, que nous pensons poursuivre prochainement sur des points fossilifères déjà reconnus, peuvent être entreprises avec beaucoup d'espoir.

GÉOPHYSIQUE. — *Variations saisonnières de l'intensité des bandes de molécules* OH *et* O_2 *atmosphérique dans la luminescence du ciel nocturne*. Note de M. **Pierre Berthier**, présentée par M. Jean Cabannes.

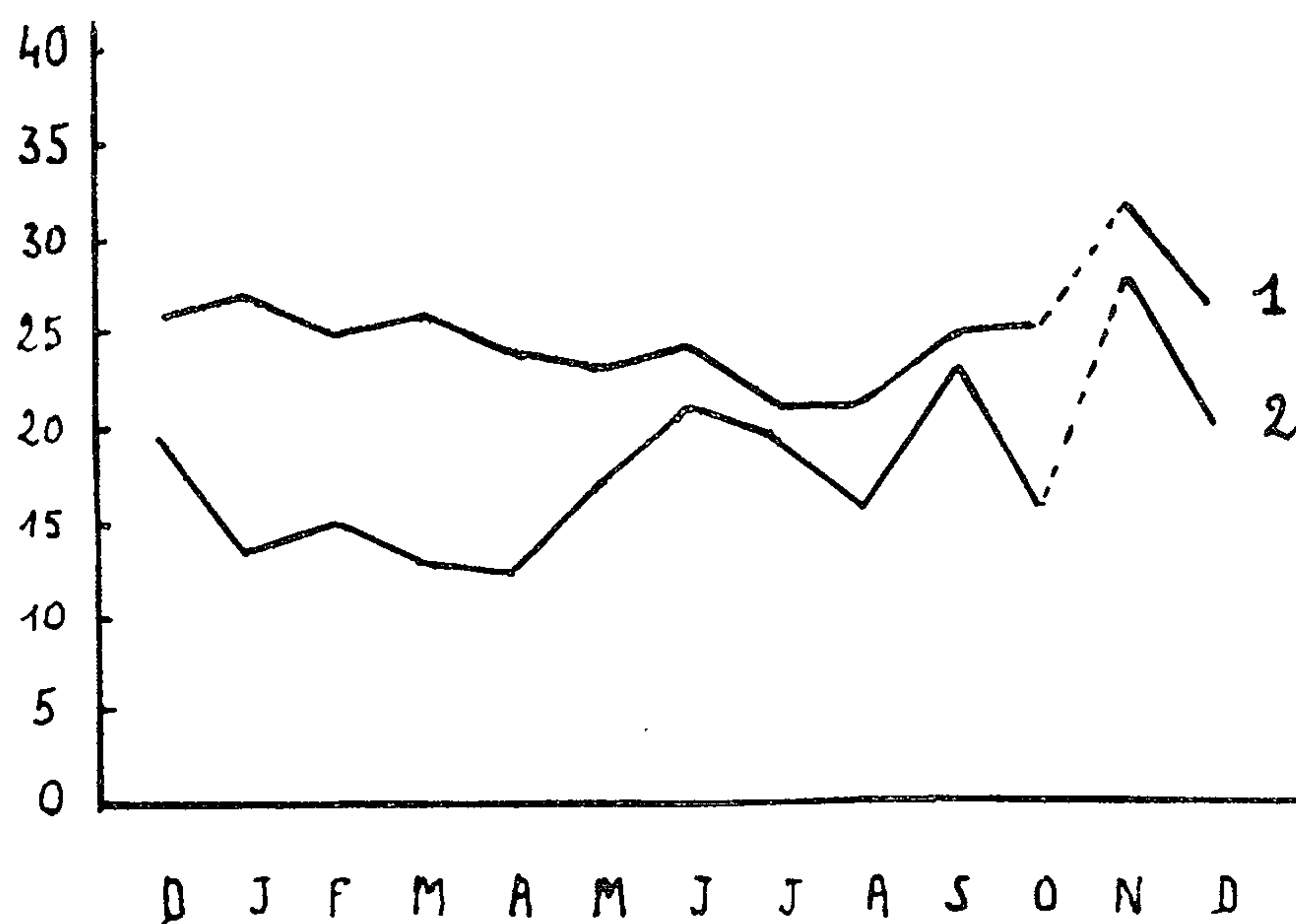
L'étude spectrophotométrique des variations saisonnières d'intensité des bandes de OH indique un maximum d'hiver et un minimum d'été : ce résultat se rapproche de celui connu pour le sodium. Pour O_2 atmosphérique, cette étude conduit à une courbe à quatre maximums; ce résultat suggère le rattachement de O_2 atmosphérique au groupe de covariance contenant la raie verte et les bandes de O_2 de Hersberg.

Dans le but de préciser les variations d'intensité des radiations dues aux bandes de OH et O_2 (système « atmosphérique ») du proche infrarouge, j'ai effectué des observations aussi continues que possible de novembre 1952 à septembre 1954 à l'Observatoire de Haute-Provence. J'utilisais le spectrographe à deux prismes de J. Cojan [1], et j'opérais sur plaques I N hypersensibilisées

(1) *Ann. Astrophys.*, 10, 1947, p. 33.

en visant à 15° au-dessus de l'horizon, principalement dans les azimuts de l'Ouest et du Nord-Ouest. Jusqu'en décembre 1953, les poses sont discontinues et d'une durée de 45 mn. A partir de cette date, un dispositif automatique permet un enregistrement continu (²); la durée de l'exposition correspond également à 45 mn.

Les résultats portent sur 586 spectres réunissant sur 81 plaques 491 h 30 mn de pose réparties sur 103 nuits ou fractions de nuit, sans Lune, par temps clair et sans nuage.



Variations saisonnières des bandes de OH (1) et O_2 atmosphérique (2).

L'étalonnage photométrique est réalisé au moyen d'un photomètre à pénombre (³) dans un spectrographe auxiliaire; les radiations monochromatiques du xénon : λ 8231,63 Å et λ 8819,41 Å fournissent les courbes de noircissement. Une pose auxiliaire supplémentaire, sur un diffuseur éclairé par une lampe fonctionnant à résistance constante (⁴) permet de comparer les intensités mesurées pendant les deux années d'observations, au cours des différentes nuits. Les mesures se rapportent pour OH à la bande Q (6,2) : λ 8347,6 Å et à λ 8634-8657 Å pour la bande (0,1) de O_2 atmosphérique.

Les variations saisonnières de l'intensité des bandes de OH et O_2 atmosphé-

(²) J. Dufay et P. Berthier, Note à paraître dans les *Annales de Géophysique*.

(³) D. Barbier, *Ann. Astrophys.*, 7, 1944, p. 86.

(⁴) G. Ribaud, *Traité de Pyrométrie optique*, 1931, p. 335.

rique sont représentées respectivement par les courbes 1 et 2. Les intensités, en unités arbitraires, sont portées en ordonnées; les mois figurent en abscisses. La courbe 1 indique pour les bandes de OH un minimum couvrant les mois d'été et un maximum s'étendant sur les mois d'hiver. Le maximum d'hiver, amorcé fortement par quelques nuits intenses de fin octobre-début novembre s'étend jusqu'en mars où commence une décroissance lente et progressive jusqu'au minimum d'été. On constate, toutefois, un point élevé en juin. Ce minimum en juillet-août est inférieur de 20 % à la moyenne de l'intensité des mois d'hiver.

A l'amplitude d'intensité près, la courbe des variations saisonnières d'intensité des bandes de OH est semblable à la courbe donnée par J. Dufay et Tcheng (5) pour le sodium à l'Ouest.

La courbe 2 indique pour O_2 atmosphérique quatre maximums en juin, septembre, début novembre et le dernier à peine esquissé en février. Le maximum de novembre est le plus marqué. Le minimum est profond en mars-avril, faible en août et octobre.

Cette courbe saisonnière de O_2 atmosphérique est à rapprocher des courbes saisonnières des variations d'intensité de O I (5577 Å) et des bandes de O_2 de Herzberg. Les rapports d'intensité entre les maximums et minimums respectifs de O_2 atmosphérique et de la raie verte de O I sont analogues. Alors que Dufay et Tcheng (5) trouvent pour ce rapport 2,98 nombre brut et 1,83 nombre arrondi, pour la raie verte, je trouve 2,35 pour O_2 atmosphérique, entre le maximum de novembre et le minimum d'avril. Ces remarques suggèrent le rattachement de O_2 atmosphérique au groupe de covariance A de Barbier (6).

OCÉANOGRAPHIE. — *Utilisation d'un traceur radioactif dans l'étude de l'évolution d'une plage.* Note de MM. **Richard Hours, Wladimir D. Nesteroff** et **Vcevolod Romanovsky**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'étude de l'évolution d'une plage sous l'effet de la houle est compliquée par la difficulté de marquer une masse de sable donnée. Les expériences tentées jusqu'ici consistaient à incorporer au sable des éléments étrangers, recherchés ultérieurement par voie microscopique. Ainsi Mme Duboul-Ravazet (1) utilisa du laitier de fonderie.

Nous avons cherché une méthode plus simple et rapide faisant appel aux traceurs radioactifs (2). Dans l'impossibilité pratique d' « activer » directe-

(5) *Ann. Géophys.*, 3, 1947, p. 153.

(6) D. Barbier, *Ann. Astrophsy.*, 16, 1953, p. 96.

(1) *Contribution à l'étude géologique et sédimentologique du delta du Rhône. Thèse Sciences*, Paris, 1954.

(2) Depuis cette expérience nous avons en connaissance d'un essai similaire des Anglais,

ment le sable lui-même, nous avons utilisé du verre broyé auquel était incorporé pendant la fusion du chrome radioactif ^{51}Cr.

Tamisé de façon à reproduire la granulométrie de la plage (ici 0,8 — 0,2 mm), et compte tenu de sa densité très voisine de celle du quartz, on peut estimer que ce verre donne une image fidèle du déplacement du sable.

Le chrome 51 a une période de 26 jours, il n'émet pas de rayons β, et 10 % seulement de rayons γ de 0,32 MeV.

Peu pénétrant et peu ionisant, ce rayonnement est peu dangereux. La dose de tolérance du ^{51}Cr dans l'air est de ce fait relativement élevée (8.10^{-6}mC/l).

En raison de la faible efficacité du compteur Geiger-Müller pour des γ de 0,3 MeV, la détection du chrome 51 ne peut se faire dans de bonnes conditions qu'avec un compteur à scintillation.

La recherche du verre radioactif peut s'effectuer soit directement au moyen d'un appareil portatif, soit par comptage d'échantillons prélevés sur la plage. Compte tenu de la radioactivité naturelle du sable qui pourrait varier dans de larges proportions suivant le lieu du prélèvement, la sensibilité de cette dernière méthode s'est révélée être de l'ordre de 0,1 μC par kilogramme de sable pour un échantillon de 1 kg coiffant un cristal d'iodure de sodium de $1''3/4 \times 2''$.

Le 4 mars 1955, sur la plage de la Bocca, nous avons répandu une vingtaine de kilogrammes de verre broyé (à 3 mc/kg) sur un rectangle de 30 m sur 1 m au niveau du déferlement.

Pendant une semaine, nous avons suivi le déplacement du verre au moyen d'un compteur portatif à scintillation, méthode qui s'est révélée un peu moins sensible mais beaucoup plus pratique que la méthode des prélèvements. Nous avons ainsi constaté que sous l'action d'une légère houle d'Est, le verre se déplaçait à 50 m/h environ vers l'Ouest. Son cheminement s'est limité à la zone du déferlement sans quitter, en première approximation, une bande de 2 m de large de part et d'autre du niveau moyen de la mer lors de l'expérience.

Le verre ayant été spécialement tamisé de sorte que les particules fines ($< 200\ \mu$) soient éliminées, il n'y a pas eu d'entraînement vers le large, comme nous l'ont montré les prélèvements sous-marins.

Cette méthode s'est révélée de beaucoup plus simple et pratique que celles utilisées jusqu'à ce jour. Son extension est liée à la mise au point d'appareils de détection étanches. Sa sensibilité serait augmentée par l'emploi d'activités spécifiques plus élevées. Enfin, étant donné la nature du rayonnement utilisé et la rapidité de dilution dans le sédiment amorphe, le danger pour les riverains apparaît comme tout à fait négligeable.

---

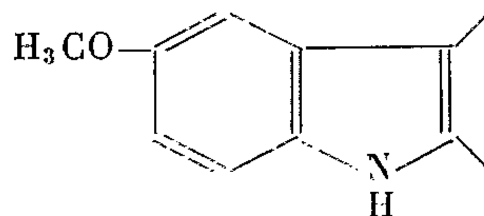
qui ont utilisé du verre marqué au scandium pour suivre le déplacement des boues de la Tamise (*Nucleonics*, mars 1955, p. 11).

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Alcaloïdes des voacanga : voacangine*. Note de MM. **Maurice-Marie Janot** et **Robert Goutarel**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans une récente Note [1], les auteurs ont rapporté la découverte de deux alcaloïdes : voacamine et vobtusine, extraits d'Apocynacées africaines : *Voacanga africana* Stapf et *V. Thouarsii* R. et Sch.. *var obtusa* (K. Sch.) Pichon ; le présent travail a trait à un troisième alcaloïde dénommé voacangine $C_{22}H_{28}O_3N_2$; F 136-137°, et à de nouvelles considérations sur la voacamine.

La *voacangine* est isolée par chromatographie des bases brutes retirées des écorces de troncs du *V. africana* et du *V. obtusa*. Elle est séparée dans les premières fractions d'élution au benzène. On la recristallise dans le méthanol et on obtient des aiguilles prismatiques blanches très solubles dans l'acétone et le chloroforme, peu solubles dans le méthanol et l'éthanol. La voacangine est sublimable à 135° dans le vide (0,01 mm), F 137-138° (corrigé, capillaire scellé sous vide); $(\alpha)_D$ —42° (chloroforme, $c=1,26$); elle correspond à la formule $C_{22}H_{28}O_3N_2$ (trouvé %, C 71,8; H 7,7; N 7,5; calculé %, C 71,7; H 7,6; N 7,6) et possède deux groupes OCH_3, dont l'un est vraisemblablement sous forme d'ester méthylique. Trouve %, 17,2; calculé %, 16,8.

Le spectre ultraviolet est celui des dérivés du méthoxy-5 indole : maxλ 225 mμ (logε 4,43); maxλ 287 mμ (logε 3,97). Ce spectre est très voisin de celui de la voacamine et de l'ibogaïne.



Le spectre infrarouge possède une bande NH à 2,87 μ; une bande —COOR à 5,87 μ et dans la région de 12 à 12,4 μ, les bandes du benzène trisubstitué-1.2.4. Ceci confirme la position du méthoxy en 5 dans un noyau indole, ainsi que la présence d'un ester méthylique.

Enfin, on retire des fractions d'élution par le mélange benzène-acétone 10 %, un alcaloïde, cristallisé en aiguilles ou en prismes, soluble dans l'acétone, le méthanol et le chloroforme, F 242° (corrigé, capillaire scellé sous vide); $(\alpha)_D$— 48 ± 4° (chloroforme, $c=0,44$), répondant à la formule $C_{22}H_{26}O_3N_2$ (trouvé %, C 72,2; H 7,3; N 7,8; calculé %, C 72,10; H 7,15; N 7,65). Le spectre ultraviolet maxλ 225 mμ (logε 4,48), maxλ 295 mμ (logε 4,03) est également celui des dérivés du méthoxy-5 indole. Le spectre infrarouge présente deux

(1) M.-M. Janot et R. Goutarel, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1719.

bandes à 5,8 et 5,87 μ. A part un point de fusion plus élevé (242°) que celui de la voacamine (223°), toutes les autres constantes physiques : pouvoir rotatoire, spectre ultraviolet et infrarouge, sont identiques à celles de la voacamine. Un phénomène identique a déjà été signalé à propos de la vincamine ([2]).

La voacamine peut donc, elle aussi, avoir une formule en $C_{22}H_{26}O_3N_2$ (trouvé % C 72,88; H 7,52; N 7,97) cependant la présence de deux bandes, vraisemblablement ester, à 5,8 et 5,87 μ dans le spectre infrarouge et le pourcentage en OCH_3 (12,8) nous ont fait penser à une formule doublée : calculé pour $C_{22}H_{26}O_3N_2$, OCH_3, 8,4; calculé pour $C_{44}H_{52}O_6N_2$; 3 OCH_3 : 12,60 ou une syncristallisation.

Une anomalie dans le dosage de OCH_3 pourrait s'expliquer par l'interférence d'un radical NCH_3 très labile. En effet, la voacamine se décompose très nettement au moment de la fusion dans le vide et donne des vapeurs basiques à odeur de méthylamine. Dans ces conditions, la voacamine peut répondre à la formule $C_{22}H_{26}O_3N_2$ et posséder un méthoxyle en position — 5 d'un enchaînement indolique et un groupe bétaïne —COO^-; $\equiv N^+CH_3$ donnant partiellement un ester méthylique par transposition bétaïnique.

La voacangine, troisième alcaloïde cristallisé, s'ajoutant à la voacamine et à la vobtusine, confirme le grand intérêt scientifique que présente le genre *Voacanga* comprenant des espèces à alcaloïdes, dans cette famille des Apocynacées si remarquable également par sa richesse en plantes à hétérosides cardiotoniques.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Les alcools terpéniques aliphatiques primaires de l'essence de* Tillandsia fragrans *Ed. André*. Note de M. **René Salgues**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les corolles blanches de *Tillandsia fragrans* Ed. André, des Cordillères andines de l'Équateur, contiennent 0,18 % d'une essence constituée par des alcools primaires, en majorité libres, citronellol, 52; géraniol, 20, avec du nérol et 18% de leurs éthers.

Les denses grappes florifères, à corolle blanche, de la Broméliacée *Tillandsia fragrans* Ed. André, de l'Amérique du Sud tropicale, contiennent une huile essentielle, très odorante, constatation d'occurrence rare chez les membres de cette famille botanique. Le matériel étudié provient de l'Équateur andin, Cordillère de l'Antisana. Seules les corolles répandent des effluves parfumés, à l'exclusion des autres pièces florales et notamment des bractées et des éléments du calice rouge sang.

Le rendement en essence est extrêmement faible : 0,18 %, par distillation. Ses caractéristiques sont : poids spécifique à 15° C 0,890; pouvoir

(2) M. Pailer et L. Belohlav, *Monatsh. Chem.*, 85, 1954, p. 1055.

rotatoire, — 2°30′; indice de réfraction, 1,4376; IAc 61; solubilité dans l'alcool à 70°, 2,6; à 65°, 2,9, à 60°,4.

Les alcools totaux représentent 74 %, dont 58 à 62 d'alcools libres; celui qui domine est le citronellol, 52, le géraniol, 20, le reste étant du nérol. Il y a 18 % d'éthers.

Nous avons caractérisé le citronellol après transformation en pyruvate de citronellyle (semicarbazone, F 110° C). La présence d'une quantité importante de géraniol n'a pas permis de l'identifier par le point de fusion de son citronellyl-phtalate d'argent. A titre de confirmation de complément, nous l'avons oxydé en citronellal (semicarbazone F 83° C). La détermination quantitative a été faite après formylation du mélange d'alcools, géraniol et nérol étant décomposés. L'essence formylée après saponification a indiqué 52 de citronellol.

Pour mettre en évidence le nérol, nous avons obtenu la combinaison cristallisée du géraniol avec le chlorure de calcium anhydre. Il a été aisé de les séparer grâce aux différences d'une part de la solubilité de leurs diphényluréthanes dans l'alcool méthylique, ensuite du point de fusion (néryldiphényluréthane 52° C, géranyldiphényluréthane 82° C). Une nouvelle preuve a résidé dans le point de fusion des combinaisons halogénées cristallisées (géraniol-tétrabromure 71° C, nérol-tétrabromure 118° C).

Après oxydation, le géraniol a donné du citral d'où il a été régénéré après réduction de cet aldéhyde. En marge des opérations d'identification et de dosage, nous avons déterminé le point de fusion du nérylphtalate d'argent : il est de 129° C.

La panicule florale, plutôt fournie, est formée de 6 à 10 épis de chacun 5 à 6 fleurs; le parfum suave est plus accusé au milieu de la journée, davantage prononcé dans les heures sèches, à peu près nul par brouillards. Alors que les constituants odorants des fleurs sont le plus ordinairement des aldéhydes et des cétones, l'on doit rapporter aux conditions très particulières d'habitat, influençant morphologie et cycle vital de la plante, la dominance d'alcools primaires libres, la prédominance d'éthers (acétique et caproïque) de ces alcools.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Contribution à l'étude chromatographique des pigments anthocyaniques chez les Ampélidées.* Note de MM. **Pierre Dupuy** et **Jacques Puisais**, présentée par M. Paul Pascal.

L'utilisation de l'acide acétique à 15 % comme solvant, combinée avec l'emploi d'un révélateur à base de chlorure d'aluminium, permet d'effectuer entre les monoglucosides et les diglucosides des anthocyanes une séparation précieuse pour distinguer les vins de « *Vitis Vinifera* » des vins d'hybrides.

Dans ses études sur les pigments anthocyaniques de la vigne, P. Ribereau-Gayon en utilisant le mélange : butanol-acide acétique-eau (4-1-5) comme solvant, a obtenu des chromatogrammes où les matières colorantes se sont déposées dans l'ordre suivant à partir de la ligne de départ :

— diglucoside améthylé du delphinidol;

— diglucoside monométhylé du delphinidol;

— monoglucoside améthylé du delphinidol;

— le monoglucoside monométhylé du delphinidol et le diglucoside diméthylé du delphinidol réunis dans une seule et même tache;

— le monoglucoside diméthylé du delphinidol;

— le monoglucoside monométhylé du cyanidol.

D'après cet auteur ([1]) les vins et les raisins de « *Vitis Vinifera* » présentent seulement des monoglucosides alors que ceux d'hybrides contiennent la gamme complète des anthocyanosides énumérés ci-dessus. L'un de nous a montré que les chromatogrammes obtenus par cette méthode pouvaient parfois être difficiles à interpréter dans le cas de certains hybrides pauvres en diglucosides, où il faut avoir recours à la chromatographie à deux dimensions. C'est pourquoi nous avons cherché une méthode permettant une étude rapide et commode d'un grand nombre de cépages.

Nous avons finalement adopté comme solvant un mélange de 15 parties en volume d'acide acétique avec 85 parties d'eau pour séparer en chromatographie descendante sur papier Arches 302 les anthocyanosides préalablement isolés des fruits ou des vins suivant la méthode décrite dans une précédente communication ([2]). On laisse le solvant parcourir environ 40 cm et, après séchage les chromatogrammes sont aspergés avec un réactif obtenu en dissolvant 5 g de chlorure d'aluminium dans 100 cm^3 d'alcool à 95°. On observe alors à partir de la ligne de départ :

— une tache bleu violacé de monoglucoside améthylé du delphinidol;

— au-dessus et accolée à la première une tache bleu violacé de monoglucoside monométhylé du delphinidol;

— au-dessus et accolée à la précédente une tache rose, qui présente en lumière de Wood une fluorescence rouge, constituée par le monoglucoside diméthylé du delphinidol.

Un chromatogramme composé seulement de ces trois taches, disposées dans cet ordre permet de reconnaître les vins et les fruits de « *Vitis Vinifera* ».

Si au-dessus de la tache rose on peut voir :

une tache bleue constituée par les diglucosides améthylés et monométhylés du delphinidol;

— et plus loin une tache rose, présentant en lumière ultraviolette une

---

([1]) P. Ribereau-Gayon, *Diplôme d'Études supérieures*, Bordeaux, 1954.

([2]) J. Amiel, P. Dupuy et M. Nortz, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 780.

vive fluorescence rose-orangée, constituée par le diglucoside diméthylé du delphinidol;

— on peut être certain d'avoir affaire à un cépage « hybride ».

Cette méthode, autant grâce à une alternance de taches bleues et roses que grâce à une bonne séparation entre les monoglucosides et les diglucosides, permet de distinguer facilement un « *hybride* » d'un « *Vinifera* » même en ce qui concerne certains cas douteux. Citons par exemple celui de l'Othello, hybride américain, qui ne possède qu'un seul diglucoside, celui du dérivé diméthylé du delphinidol. Si l'on effectue la chromatographie des matières colorantes de ce cépage avec le mélange butanol-acétique, on pourrait être amené à le confondre avec un « *Vinifera* » puisque son seul diglucoside se trouve inclu dans la même tache qu'un monoglucoside comme cela a déjà été dit ci-dessus. Dans la méthode proposée, au contraire, la présence des deux taches roses, avec leurs fluorescences permet de le classer sans hésitation dans sa catégorie.

Un certain nombre d'autres hybrides présentent cette particularité. Leurs numéros seront publiés ultérieurement par l'un d'entre nous dans une revue spécialisée.

Il faut cependant noter que si le mélange acide acétique 15-eau 85 présente des avantages, notamment pour différencier les deux catégories de raisins, il est loin d'être un solvant idéal. En effet, il est responsable de la formation de traînées et de comètes qui rendent impossibles des mesures précises des R_F.

PHYTOCHIMIE. — *Caractérisation du groupe acétyle dans les hétérosides digitaliques.* Note de M. **Marcel Frèrejacque**, présentée par M. Roger Heim.

Un certain nombre de composés organiques naturels contiennent dans leur molécule un reste acétyle : c'est en particulier le cas de nombreux hétérosides digitaliques. Au cours de l'extraction de ces hétérosides on obtient fréquemment des mélanges difficilement séparables d'hétérosides et d'hétérosides partiellement acétylés sur la chaîne osidique. Nous avons cherché un procédé commode permettant de déceler la présence d'un groupe acétyle sur de minimes quantités de matière afin de faciliter la résolution de tels mélanges.

Nous avons pensé à utiliser pour cela la propriété qu'a l'acide acéthydroxamique, comme d'ailleurs d'autres acides hydroxamiques, de donner une coloration violacée avec le chlorure ferrique acide. Une telle méthode a été déjà utilisée, en particulier par M. Abdel-Akker et F. Smith [1] qui

[1] *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 5859.

ont montré qu'on pouvait ainsi facilement caractériser les fonctions lactoniques aussi bien qu'un certain nombre de fonctions esters. Les hétérosides digitaliques possédant tous une fonction lactone, il était alors à craindre que la méthode envisagée ne fut pas utilisable; il n'en est rien : dans les conditions où nous opérons, les composés digitaliques, non plus d'ailleurs que les dérivés dits *iso*, ne sont pas transformés en acides hydroxamiques sous l'action de l'hydroxylamine. Il devient alors possible de caractériser sans difficulté un groupe acétyle fixé sur la chaîne osidique d'un hétéroside digitalique.

Voici la technique utilisée : le produit à essayer (0,5 mg) est dissous dans trois à quatre gouttes de pyridine; une goutte de la solution obtenue est déposée sur une bandelette de papier (Whatman de préférence); on sèche à 60°, puis pulvérise sur la bandelette le réactif A ($NH_2OH.ClH$: 2 g; H_2O : 25 cm³; Éthanol : 25 cm³); on sèche à nouveau, puis pulvérise de la potasse alcoolique normale sur la bandelette qu'on abandonne ensuite 10 mn à la température du laboratoire. Finalement on pulvérise sur la bandelette le réactif B. ($FeCl_3$: 0,5 g; H_2O : 25 cm³; CCl_3CO_2H : 6 g) si le produit essayé contient un groupe acétyle, on voit apparaître une tache brune qui devient violacée lorsqu'on poursuit la pulvérisation. La réaction est encore très nette lorsque la prise d'essai contient 1/100ᵉ de milligramme d'acétyle.

Elle est positive avec les digitaliques acétylés tels que la tanghinine, la protanghinine, la vénéniférine, le digilanide C, etc.; elle est négative après désacétylation de ces corps.

Cette réaction s'applique naturellement aux dérivés acétylés des glucides : on retrouve ainsi aisément le groupe acétyle des pectines, des acétylcelluloses, etc.; elle s'applique également aux acétylhétérosides sous réserve que leur génine ne colore pas le chlorure ferrique. Naturellement elle est positive avec d'autres corps renfermant des groupes esters aisément transformables en acides hydroxamiques (cocaïne).

Elle est également positive avec l'oléandrine et la bufotaline qui sont acétylées en 16 sur la génine. Par contre, elle est négative avec les dérivés 3-β acétylés des corps suivants : digitoxigénine, strophanthidine, cholestérol, smilagénine, sarsasapogénine, tigogénine, hecogénine; elle est également négative avec la 3-β, 12-β-diacétylrockogénine, alors qu'elle est positive avec l'acide 3,7-diacétylcholique et la 3-β, 7-α-diacétyldiosgénine.

Ceci peut s'interpréter si l'on admet que les acétyles fixés en 3 et en 12 sont beaucoup plus difficiles à scinder que ceux fixés en 7 et en 16.

La réaction est naturellement négative avec l'acétylaniline et les acétyltoluidines dont on sait que le reste acétyle est difficile à scinder.

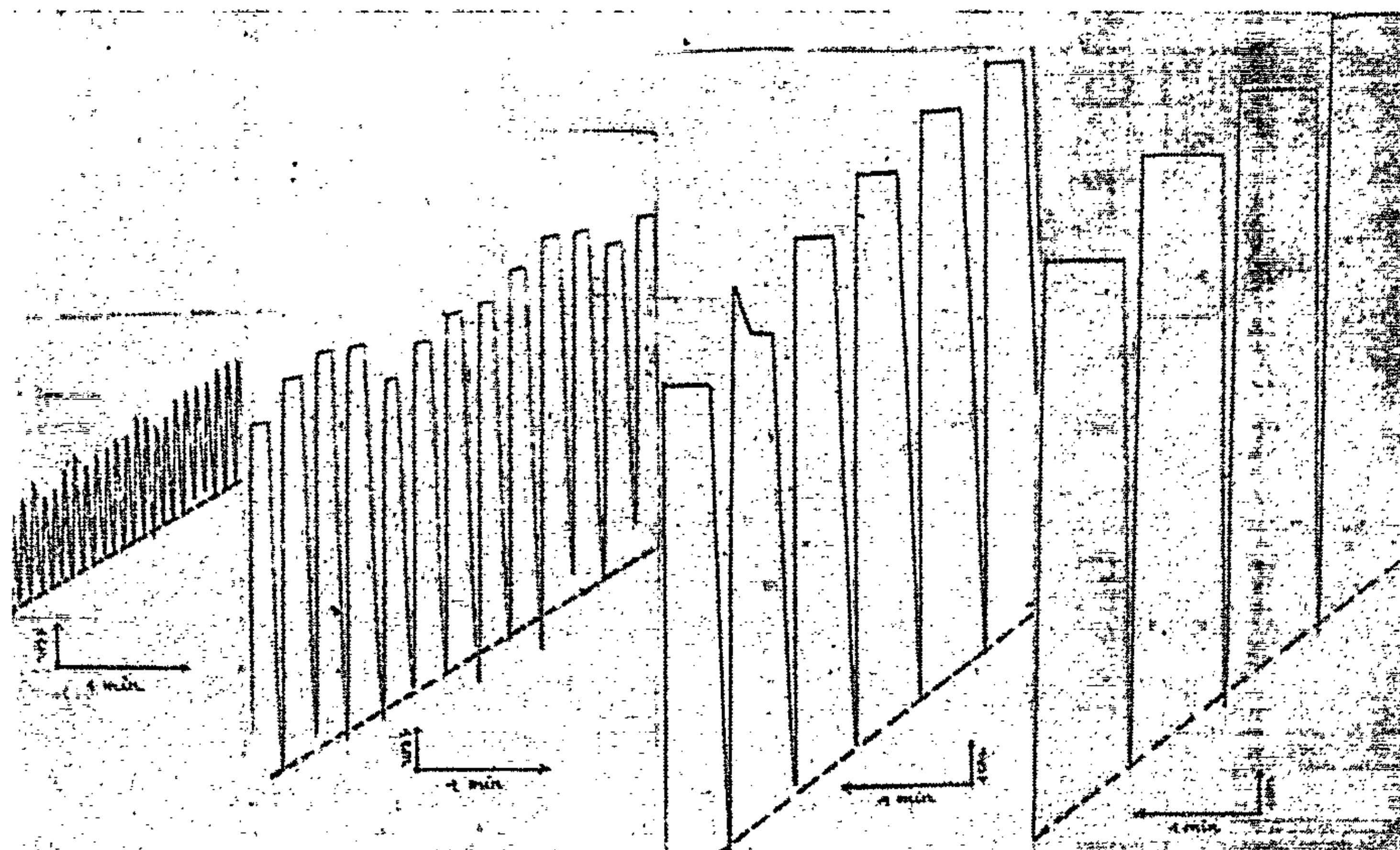
Le procédé que nous décrivons nous paraît susceptible de rendre des services dans l'étude des composés organiques naturels. Il met en évidence la facilité avec laquelle on peut saponifier les groupes acétyles fixés sur les hydroxyles des oses.

PHYSIOLOGIE. — *Sur le degré de saturation de l'air expiré.* Note de MM. **Jean-François Joliet** et **Michel Castillon du Perron**, présentée par M. Léon Binet.

Dans une Note précédente (¹) nous avons résumé les premières conclusions auxquelles nous a conduit un travail expérimental sur l'élimination de l'eau par les voies respiratoires.

D'une part, comme Galleotti et d'autres auteurs, nous avons trouvé que, dans les conditions normales, l'air expiré, primitivement desséché, n'était jamais saturé de vapeur d'eau; d'autre part, qu'à la consommation de 1 cm^3 de O_2 correspondait une élimination d'eau pulmonaire voisine de 0,63 mg-0,65 mg, nettement inférieure à la valeur 0,84 mg donnée par Schmidt-Nielsen; enfin nous avons fait remarquer que la masse d'eau éliminée par les poumons était, toujours dans les conditions normales, sensiblement égale à celle qui provenait des combustions tissulaires.

Au point de vue physiologique, le problème de la saturation de l'air expiré paraît avoir une certaine importance. Différents auteurs admettent, en effet, que la surface alvéolaire et les voies respiratoires sont recouvertes d'une couche, de quelques microns d'épaisseur, d'un liquide aux propriétés physiques voi-



sines de celle de l'eau pure. S'il en était ainsi, étant donné le faible diamètre des alvéoles et des bronchioles, l'air pulmonaire devrait se saturer rapidement de vapeur d'eau et cette saturation devrait être effective pour un séjour de l'air

(¹) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 620.

dans les poumons de quelques secondes. Nous avons donc entrepris une série d'expériences où la durée du cycle respiratoire variait de 10 à 45 s.

Dans le cas extrême (cycles de 45 s), la durée de l'inspiration était de 4 à 5 s, celle de l'année de 35 s environ et celle de l'expiration de 4 à 5 s. Le volume de l'air inspiré étant alors de 2,7 à 3,2 l, l'influence de l'espace mort (150 cm^3) était ainsi considérablement réduite.

Comme dans notre premier travail, l'air inspiré était desséché dans un tube garni de ponce sulfurique et la vapeur d'eau exhalée, retenue dans un tube identique. Un tube témoin rempli d'anhydron permettait de vérifier que les tubes desséchant et absorbant retenaient la totalité de l'eau.

Les résultats obtenus sont réunis dans le tableau I. On remarquera qu'une seule fois, l'air expiré était saturé de vapeur d'eau (sujet 8).

TABLEAU I.

Sujets.	Durée du cycle (sec).	Apnée (sec).	Ventilation (l/mn).	H_2O exhalée (mg/mn).	Saturation (mg/mn).	Degré de saturation.
1...........	30	22	5,6	223	250	0,9
2...........	30	18	4,5	190	200	0,95
3...........	15	6	8,2	295	365	0,8
4...........	30	20	5,1	183	250	0,73
5...........	45	38	4	137	180	0,75
6...........	10	4	5,1	145	227	0,65
7...........	45	36	3,5	140	155	0,9
8...........	45	38	3,8	170	170	1

Tous les volumes sont ramenés à 0°C sous la pression de 760 mm de mercure.

Si l'on calcule la quantité d'eau éliminée par centimètre cube de O_2 absorbé on constate que cette quantité a diminué sensiblement (tableau II).

TABLEAU II.

Sujets.	Durée du cycle (sec).	Ventilation (l/min).	O_2 (cm^3/min).	% de O_2.	mg H_2O/1 cm^3 O_2 (*).	mg H_2O/1 cm^3 O_2 (**).
1.......	30	5,6	520	9,5	0,42	0,655
2.......	30	4,5	315	7	0,61	0,63
3.......	15	8,2	420	5,1	0,70	0,66
4.......	30	5,1	450	8,8	0,41	0,63
5.......	15	4	365	9,1	0,38	0,62
7.......	45	3,5	455	14	0,31	0,63

(*) Dans les conditions de l'expérience.
(**) A l'état normal.

L'examen des 4e, 6e et 7e colonnes montre que la consommation en O_2 croît dans de fortes proportions et que la quantité d'eau exhalée par centimètre cube de O_2 consommé peut passer de 0,65 mg (moyenne générale) à 0,31 mg.

PSYCHOPHYSIOLOGIE. — *Influence du degré d'activité sur le réflexe optocinétique de* Melolontha melolontha *L.* (*Coléopt. Scarabaeidæ*). Note (*) de M. **Bernard Hurpin**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les observations et expérimentations faites dans la nature par divers auteurs (1), (2), (3) montrent que les Hannetons communs, au cours des vols préalimentaires, se dirigent vers certains points des lisières forestières sous l'action de stimulis visuels.

L'interprétation de ce comportement peut être facilitée par l'étude de certains processus visuels tels que le réflexe optocinétique. En 1926, sur un Crustacé, Schlieper (4), (5) a montré que ce réflexe permet l'examen de l'acuité visuelle, de la vision des formes, etc. En 1927, il s'en est servi pour examiner la perception des couleurs chez divers Arthropodes et dans les années suivantes, cette réaction fut utilisée par plusieurs chercheurs allemands et américains. Comme Grison (6) l'a exposé en 1945, il s'agit d'un mouvement de manège du corps de l'animal dans le sens de la rotation d'un cylindre portant des bandes alternativement noires et blanches, réponse qui est provoquée par la mobilité de l'univers environnant et qui prouve que l'animal est capable de fixer un point déterminé de cet univers.

Le *M. melolontha* présente une réaction optomotrice très nette : il marche dans le sens de rotation des bandes et se retourne quand celui-ci est inversé, mais ses réponses sont variables. Il y a divers intermédiaires entre l'Insecte qui vire instantanément sur lui-même dès que le sens est changé et la bestiole qui ne parvient pas à se retourner mais qui part constamment dans la bonne direction.

L'expérience atteste que dans tous les cas, il s'agit bien d'optocinèse qui se manifeste sous des aspects variés.

Les auteurs ont indiqué comment l'intensité de la réponse au cylindre tournant était sous la dépendance de divers facteurs du milieu ambiant : la largeur des bandes, la vitesse de rotation, l'éclairement. Cette Note se propose de mettre l'accent sur l'influence primordiale de l'état physiologique de l'animal, fait qui n'a pas encore été signalé jusqu'à présent.

Pour évaluer l'acuité visuelle nous avons employé des cylindres de carton blanc de 12 cm de hauteur et de 40 cm de diamètre, portant 16 bandes verti-

---

(*) Séance du 25 avril 1955.

(1) A. Couturier et B. Hurpin, *C. R. Acad. Agric. Paris*, 21 février 1951.

(2) A. Couturier et P. Robert, *Trans. IXth Int. Cong. Ent. Amsterdam*, 1952.

(3) F. Schneider, *Mitt. Schweiz. Ent. Ges.*, 25, 1952, p. 4.

(4) C. Schlieper, *Verhandl. d. dtsch zool. Ges.*, 31, 1926.

(5) C. Schlieper, *Z. Vergl. Physiol.*, 6, 1927.

(6) P. Grison, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, Paris, 1945.

cales noires espacées de 8 cm et de largeurs croissant en progression géométrique de raison 2, de 0,5 à 32 mm sous un éclairement de 300 lux. Les essais ont eu lieu en laboratoire à 20°C ($\pm$ 2°C) avec des Insectes nés en élevage ou récoltés dans la nature.

Nous avons noté d'importantes variations avec les individus et pour un même Hanneton suivant les instants : par exemple, dans les mêmes conditions, un Insecte qui réagit de façon irrégulière et limitée aux bandes de 2 mm de large se met à suivre l'inversion du sens giratoire des bandes de 1 mm si sa température interne augmente. Les meilleures réponses sont obtenues quand le *Melolontha* exécute les mouvements musculaires préparatoires à l'envol ou « pumping ». Parvenu à cet état d'excitation maximum où la température du corps atteint 28°C ([7]), le Hanneton peut réagir aux bandes de 0,5 mm, ce qui correspond à une acuité visuelle de 0,092, tandis que pour un animal calme, dont la température est voisine de 20°, le pouvoir séparateur dépasse rarement 0,018.

Il en est de même pour la discrimination des fréquences d'éclairs. Pour un Hanneton normal, les retournements cessent si le cylindre tourne à plus de 68 t/mn, c'est-à-dire, si l'œil reçoit plus de 18 éclairs/s et les départs dans le bon sens n'ont plus lieu au-delà de 140 t/mn (40 éclairs/s). Peu avant l'envol le même individu se retourne encore pour 140 t/mn.

Nous avons constaté le même phénomène chez d'autres espèces de Scarabéidés phytophages : *Amphimallon majalis* Raz., *Rhizotrogus æstivus* Ol., *Anoxia villosa* F., *Epicometis squalida* Scop.

Des faits de même ordre, mais concernant le phototactisme doivent intervenir pour *Leptinotarsa decemlineata* Say dont l'excitabilité par la lumière dépend de son activité cinesthésique d'après P. Grison ([8]) et pour *Drosophila* qui ne devient phototropique qu'après avoir atteint un certain niveau d'activité (Mc Ewen).

Il est vraisemblable que les facultés visuelles ne dépendent qu'indirectement de l'état physiologique de l'insecte : en particulier l'augmentation de la température interne provoque probablement l'accélération des fonctions de l'organisme et par suite celle des réponses optomotrices correlativement à l'accroissement de l'excitation générale.

Il en résulte qu'une étude précise des réactions optomotrices ou phototactiques doit être conduite dans des conditions bien déterminées non seulement en ce qui concerne les facteurs externes mais également en fonction du degré d'activité physiologique de l'insecte au moment où il est expérimenté.

([7]) B. Hurpin et J. R. Le Berre, *C. R. Soc. Biol. Paris*, 148, 1954.

([8]) *Bull. Soc. Zool. Fr.*, Paris, 67, 1942.

HISTOPHYSIOLOGIE. — *Particularités histologiques des cellules neuro-sécrétrices chez quelques Lamellibranches.* Note de M. **Manfred Gabe**, présentée par M. Louis Fage.

Mise en évidence de cellules neuro-sécrétrices dans les ganglions cérébroïdes et viscéraux chez 20 espèces de Lamellibranches.

On sait depuis B. Scharrer [1] que certains Gastéropodes opisthobranches possèdent des cellules neuro-sécrétrices particulièrement faciles à mettre en évidence. L'existence de phénomènes de neuro-sécrétion a, d'autre part, été signalée chez un représentant des Scaphopodes [2] et chez de nombreux Gastéropodes [3], [4], [5], [6]. Certains auteurs admettent, par ailleurs, que le corps pédonculaire et le corps épistellaire des Céphalopodes représentent des formations neuro-sécrétrices [7], [8], mais ces organes ne répondent pas aux critères actuellement admis de la neuro-sécrétion [6], [9]. L'absence de toute donnée positive relative à la neuro-sécrétion des Lamellibranches devait inciter à rechercher, au moyen des techniques histologiques générales et des méthodes de mise en évidence élective du produit de neuro-sécrétion, l'existence de cellules neuro-sécrétrices dans les centres nerveux de ces animaux.

Cette recherche a donné des résultats positifs chez les espèces suivantes :

Protobranches : *Nucula nucleus* Linné.

Filibranches : *Anomia ephippium* Linné, *Mytilus edulis* Linné, *Modiolus barbatus* Linné.

Pseudolamellibranches : *Chlamys varia* (Linné), *Chlamys distorta* (da Costa), *Chlamys opercularis* (Linné), *Lima hyans* (Gmelin).

Eulamellibranches : *Donax vittatus* (da Costa); *Tellina crassa* (Gmelin), *Mactra corallina* (Linné), *Cardium tuberculatum* Linné, *Cardium edule* Linné, *Cardium crassum* Gmelin, *Tapes decussatus* (Linné), *Tapes pullastra* (Montagu), *Tapes aureus* (Gmelin), *Venus verrucosa* Linné, *Venus ovata* Pennant, *Pandora inequivalvis* (Linné).

---

(1) *Pubbl. Stat. zool. Napoli*, **15**, 1935, p. 132.
(2) M. Gabe, *Comptes rendus*, **229**, 1949, p. 1269.
(3) M. Gabe, *Rev. canad. Biologie*, **10**, 1951, p. 391.
(4) M. Gabe, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 333.
(5) M. Gabe, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 2161.
(6) M. Gabe, *L'année biologique*, **30**, 1954, p. 6.
(7) Z. Young, *Quart. J. micr. Sc.*, **78**, 1936, p. 367.
(8) P. Cazal et D. Bogoraze, *L'Année biologique*, **25**, 1949, p. 225.
(9) E. et B. Scharrer, *Neurosekretion. Mölledorfs Hdbch. mikr. Anat.*, **6-5**, 1954, p. 953.

Les cellules neuro-sécrétrices des Lamellibranches sont des neurones de taille petite ou moyenne; leur grand diamètre atteint rarement 20 μ. Ce sont des cellules ovalaires ou piriformes, à noyau généralement central, doué des mêmes caractères histologiques que les noyaux des cellules nerveuses ordinaires; la chromatine est disposée en mottes assez fines et il existe un nucléole très apparent. Le cytoplasme diffère de celui des neurones ordinaires par la position marginale des corps de Nissl et par la présence, en quantité variable, d'un produit de sécrétion colorable par tous les colorants acides, par l'azocarmin, par l'hématoxyline au fer. Ce produit prend l'hématoxyline chromique de la méthode de Gomori, mais l'électivité de la coloration bleue ainsi obtenue est moindre que chez la plupart des Invertébrés auxquels cette technique a été appliquée. La fuchsine-paraldéhyde, utilisée dans les conditions techniques définies dans un travail précédent [10], assure une bonne mise en évidence du produit de sécrétion. Il y a lieu de signaler que l'analyse des préparations colorées par l'hématoxyline chromique ou par la fuchsine-paraldéhyde est parfois rendue laborieuse en raison de la très forte affinité de la névroglie des centres nerveux des Lamellibranches pour les deux colorants en question.

L'aspect du produit de sécrétion et son emplacement au sein du cytoplasme sont variables suivant les stades du cycle sécrétoire. Dans certaines cellules, on ne rencontre que de très rares granules, qui occupent le plus souvent une position marginale; l'élaboration du produit de sécrétion semble aller de pair avec une diminution d'abondance des corps de Nissl et il n'existe généralement aucune traduction d'une intervention directe du noyau dans cette élaboration. Dans d'autres cellules, les grains de sécrétion sont plus abondants, mais restent nettement individualisés; ils occupent une grande partie du cytoplasme. Dans d'autres cellules, la majeure partie du cytoplasme est occupée par des mottes confluentes de ce produit. Un dernier aspect, qui correspond vraisemblablement à la « décharge » du produit de sécrétion, est caractérisé par l'existence de nombreuses vacuoles au sein du cytoplasme, avec persistance d'une petite quantité de produit entre les vacuoles, ainsi que dans le cône d'émergence de l'axone.

Les images de cheminement axonal sont peu nettes chez les espèces énumérées ci-dessus, qui ont été fixées durant les mois de juillet, août et septembre. Le cône d'émergence de l'axone contient, lorsque la cellule est riche en produit de sécrétion et lors de la « décharge », des grains plus ou moins nombreux de ce produit et il en existe également dans la partie initiale du trajet intra-ganglionnaire de l'axone, mais la quantité de produit de neuro-sécrétion diminue très rapidement au cours du trajet

---

(10) M. Gabe, *Bull. Micro. appl.*, 3, 1953, p. 153.

dans le neuropile central des ganglions et on n'en rencontre pas dans les connectifs, les commissures ou les nerfs issus des centres où siégent les péricaryones neuro-sécréteurs.

Quant à l'emplacement des cellules neuro-sécrétrices au sein des centres nerveux, on rencontre, chez les Lamellibranches une uniformité qui contraste avec la diversité de localisation signalée chez les Gastéropodes ([3]), ([4]), ([5]). Les ganglions pédieux sont dépourvus de cellules neuro-sécrétrices chez toutes les espèces envisagées ici; les ganglions cérébroïdes et viscéraux en contiennent chez toutes. L'abondance des cellules neuro-sécrétrices est variable suivant les espèces et les individus; très grande chez la Nucule, où les cellules riches en produit forment une véritable calotte à la face dorsale des ganglions cérébroïdes et viscéraux, elle est moindre chez les Lamellibranches supérieurs, dont les cellules neuro-sécrétrices sont généralement groupées dans la région orale et dorsale des ganglions cérébroïdes et dans la couche cellulaire dorsale des ganglions viscéraux.

EMBRYOLOGIE. — *Développement d'un Gastrotriche Macrodasyoïde,* Macrodasys affinis *Remane.* Note de M. **Bertil Swedmark**, présentée par M. Louis Fage.

Nous devons l'essentiel de notre connaissance de l'embryologie et du développement des Gastrotriches à de Beauchamp (1929) ([1]), dont l'étude de *Neogossea antennigera* (Gosse) est en tous points remarquable et nous donne des renseignements précis sur le type de développement des Gastrotriches de l'ordre des Chaetonotoides, qui groupe des espèces presque exclusivement parthénogénétiques et dulcaquicoles.

En revanche, nous ignorons tout du développement des Gastrotriches qui appartiennent à l'ordre des Macrodasyoïdes, animaux hermaphrodites, d'habitat marin ou saumâtre.

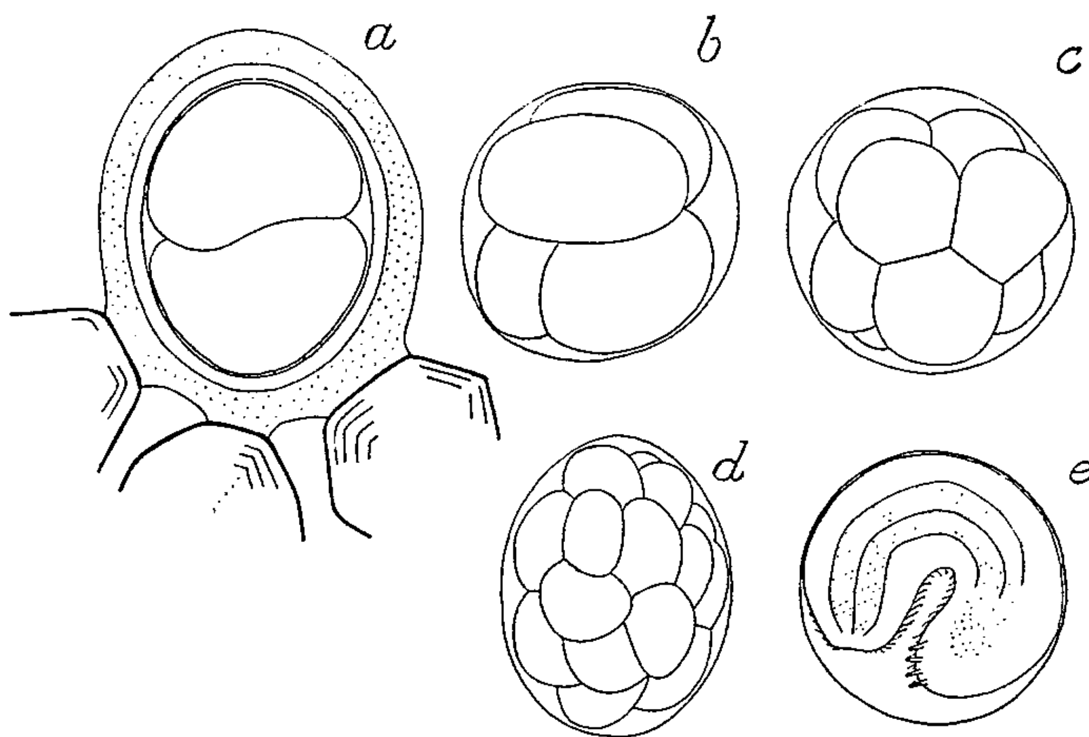
Pendant ces dernières années, j'ai observé, à Roscoff, le cycle de quelques Macrodasyoïdes et cette Note préliminaire résume les observations relatives au développement de *Macrodasys affinis* Remane.

Si les conditions d'élevage sont bonnes (température régulière, nourriture) les animaux ovigères pondent en captivité et chaque animal pond trois à six œufs. Les œufs sont expulsés à travers la paroi dorsale du corps. Dans la nature, il est probable que la ponte se renouvelle plusieurs fois par an.

L'œuf mesure environ 60 μ de diamètre et son noyau 15 μ. Il est assez lécithique et opaque, ce qui gêne beaucoup l'observation détaillée des derniers stades de segmentation. Une fine membrane ovulaire devient

([1]) *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 53, 1928, p. 549-558.

visible au premier clivage, dans les espaces libres entre les deux premiers blastomères. L'œuf flotte dans un espace périovulaire assez volumineux et reste inclus dans une gangue muqueuse assez épaisse qui adhère aux grains de sable, dès la ponte (*fig.* 1 *a*).



Quelques étapes du cycle de *Macrodasys affinis* Remane. *a* : stade 2; *b* : stade 4; *c* : stade 8; *d* : stade intermédiaire entre 16 et 32; *e* : embryon, 24 h avant l'éclosion. (La gangue muqueuse qui entoure l'embryon jusqu'à l'éclosion, n'a été dessinée que pour le stade 2.)

A 14° C, la première segmentation de l'œuf a lieu 6 à 12 h après la ponte. Le clivage, transversal, est total et égal. Le deuxième clivage se produit plusieurs heures après (*fig.* 1 *b*) et s'accompagne d'une torsion dont l'origine est l'angle de 90° que font les plans de segmentation de chacun des deux blastomères. Le troisième clivage donne le stade 8 (*fig.* 1 *c*) qui comprend deux quartettes : un oral et un caudal. Les blastomères du quartette oral sont déplacés de 45° par rapport aux blastomères correspondant du quartette caudal, ce qui résulte de la torsion précédente.

Le stade 16 est relativement compact, mais on peut distinguer un blastocoele. Il est suivi d'un stade 32 assez symétrique, qui rappelle celui de *Neogossea* et c'est environ à ce stade que se produit la gastrulation. Chez *Neogossea*, elle est caractérisée par l'invagination de deux cellules et la disposition des cellules est semblable lors de la gastrulation de *Macrodasys*. Le processus d'invagination paraît donc général lors de la gastrulation des Gastrotriches. Chez *Macrodasys*, à 14° C, la gastrula est formée le quatrième jour.

A partir de ce stade, les ébauches du tube digestif apparaissent dans l'embryon et le développement intérieur progresse régulièrement. L'embryon s'allonge peu à peu et se recourbe deux à trois jours après la gastrulation, à l'intérieur de la membrane ovulaire (*fig.* 1 *e*). A 14° C, l'éclosion a lieu le dixième jour après la ponte. Pendant les deux jours qui la précèdent,

le tube digestif se différencie définitivement et le pharynx occupe environ 3/4 de sa longueur. La bouche et l'anus s'ouvrent alors. Dans l'épiderme, la ciliature ventrale, les poils sensoriels et les glandes dorsales se différencient simultanément. Juste avant l'éclosion, l'animal a donc acquis tous les éléments de l'organisation de l'adulte et ne cesse de remuer à l'intérieur de la membrane ovulaire. Puis la gangue muqueuse se brise et l'animal se libère par rupture de la membrane ovulaire.

Le *Macrodasys* éclos possède déjà une à deux paires latérales de tubulures adhésives et trois à quatre tubes caudaux. Après une courte période d'agitation et même de nage libre, l'animal acquiert le type de locomotion adulte et commence à ramper en contact étroit avec le support, grâce à sa ciliature ventrale.

Ces observations montrent que l'embryologie du Macrodasyoïde *Macrodasys affinis* correspond dans l'ensemble et dans de nombreux détails à celle du Chaetonotoïde *Neogossea antennigera*. Les différences relevées entre elles, d'importance secondaire, sont les suivantes :

1° Les œufs de *Macrodasys* sont plus lécithiques que ceux de *Neogossea*, bien que leurs dimensions soient équivalentes (60-70 μ);

2° La torsion de l'embryon qui n'apparaît qu'au stade 16 (quelquefois plus tôt) chez *Neogossea*, débute dès le deuxième clivage chez *Macrodasys*.

L'étude préliminaire comparative du développement de deux autres Macrodasyoïdes (*Turbanella cornuta* Rem. et *Dactylopodalia baltica* Rem.) permet de considérer celui de *Macrodasys* comme parfaitement typique de cet ordre.

Bien que les affinités naturelles entre les deux groupes de Gastrotriches ne soient plus mises en doute comme c'était le cas au siècle dernier, cette étude, comparée à celle de de Beauchamp, apporte une preuve importante en faveur de la conception unitaire de cette classe.

BIOLOGIE GÉNÉRALE. — *Influence du prostomium sur la régénération caudale chez* Platynereis massiliensis (*Moquin-Tandon*). Note de M. **Gilbert Casanova**, présentée par M. Maurice Caullery.

La régénération de l'extrémité postérieure de *Platynereis massiliensis* (Moquin-Tandon) (1) amputée entre le 15° et le 16° sétigère est un phénomène qui se déroule avec régularité même chez des animaux maintenus à l'inanition après amputation.

Certaines sections du prostomium exercent une remarquable influence

(1) Forme atoque, tubicole, hermaphrodite protandrique, de *Platynereis dumerilii* Aud. et M. Edw. (C. Hauenschild, *Zool. Jahrb. Abt. Allg. Zool. Phys.*, 53, 1951, p. 107).

inhibitrice sur ce processus régénérateur caudal. Les expériences ont porté sur des individus possédant de 50 à 60 sétigères.

1° L'ablation de l'extrémité antérieure du prostomium avec les antennes et les palpes, par une section passant immédiatement *en avant* de la paire d'yeux antérieure, empêche l'animal de s'alimenter mais n'exerce aucune influence sur la régénération caudale, qui progresse de la même façon que chez les témoins maintenus à l'inanition.

2° L'ablation du prostomium par une section passant immédiatement *en arrière* de la paire d'yeux postérieure, retarde au contraire de façon considérable les processus de la régénération caudale. La cicatrisation demande 12 jours au lieu de 7 pour les témoins. Au bout d'un mois environ, les témoins ont régénéré 12 sétigères en moyenne, les opérés 3 seulement. A ce moment le rapport des longueurs des régénérats caudaux des opérés et des témoins à prostomium intact est d'environ 1/6e.

L'amputation prostomiale influence donc toutes les étapes du processus régénérateur : cicatrisation, édification du pygidium, bourgeonnement de nouveaux sétigères.

3° En vue de préciser la région active, j'ai pratiqué des décapitations à des niveaux intermédiaires, la section passant entre les deux paires d'yeux. Les résultats obtenus sont le plus souvent conformes à ceux de l'opération précédente, parfois conformes à ceux du premier type d'expérience : mais le déplacement de la section prostomiale ne se traduit en aucune façon par une variation continue de la vitesse de la régénération caudale.

Notons que les sections des deux premiers types sont très voisines l'une de l'autre, leur distance représentant environ un tiers de l'étendue du prostomium. L'importance du traumatisme est la même dans les deux cas et les opérés demeurent en vie une quarantaine de jours, presque aussi longtemps que les témoins simplement inanitiés. Des traumatismes, comme l'ablation d'un certain nombre de parapodes antérieurs n'entraînent d'ailleurs aucune modification du déroulement chronologique de la régénération caudale chez les individus à prostomium intact. L'interprétation de ces résultats semble bien devoir être recherchée dans l'intervention d'un organe prostomial nécessaire au métabolisme normal de l'animal et, par là, aux processus morphogénétiques de la régénération et de la croissance régénératrice.

Des éléments neurosécréteurs ont déjà été décrits dans le cerveau de diverses espèces de *Nereis* par B. Scharrer, K. Schaefer, par Durchon et Bobin [2] et Defretin [3]. Il est vraisemblable qu'un organe de ce type

---

(2) *Arch. Anat. micr.*, **41**, 1952, p. 25 et **42**, 1953, p. 112.

(3) *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 100.

se trouve éliminé ou rendu non fonctionnel dans les expériences du 2ᵉ et du 3ᵉ type. L'étude de contrôle histologique est actuellement en cours. Notons que J. W. Harms [4] affirme avoir provoqué la régénération de l'extrémité antérieure d'un *Lycastis* par transplantation du cerveau.

Ajoutons que les ablations prostomiales du 1ᵉʳ type sont toujours suivies d'une régénération des parties antérieures amputées avec les palpes et les antennes, tandis qu'à la suite des ablations du 2ᵉ type, la cicatrisation s'effectue normalement, mais aucune régénération ne se produit. Dans les expériences intermédiaires du 3ᵉ type il peut y avoir régénération des palpes sans restitution du lobe prostomial. Dans le 1ᵉʳ cas, la restitution des organes sensoriels prostomiaux n'est complète que bien après le départ de la régénération postérieure et ne saurait être considérée comme la cause de la régénération caudale plus rapide. Quant à l'absence de régénération des parties antérieures à la suite des ablations du 2ᵉ type et de toutes les ablations à des niveaux plus postérieurs, elle est peut-être due à l'élimination de l'organe neurosécréteur, qui interviendrait dans la régénération céphalique comme dans la régénération caudale.

En résumé, l'ablation du prostomium de *Platynereis massiliensis* (Moquin-Tandon) au niveau des yeux postérieurs détermine un ralentissement considérable des processus de la régénération caudale et de la croissance régénératrice, dû vraisemblablement à la suppression de l'activité d'un organe neurosécréteur.

RADIOGRAPHIE. — *Application des scintillateurs à la détection photographique,* in vivo, *de collections radioactives dans l'organisme.* Note (*) de MM. **Claude Kellershohn** et **Pierre Pellerin** [1], présentée par M. Christian Champy.

Nous avions laissé entendre, lors d'une précédente Communication sur la possibilité d'obtenir l'autoradiographie d'un organe *in vivo* [2], que nous pensions pouvoir dans un proche avenir diminuer le temps de pose en agissant sur le facteur écran renforçateur. Nous nous sommes adressés pour cela aux scintillateurs utilisés dans les techniques de comptage à scintillation. Après avoir éliminé les scintillateurs organiques (liquides, plastiques, ou cristaux) qui malgré leur plus grande simplicité de maniement

---

(4) *Arch. Entw. Mech.*, **143**, 1948, p. 332.

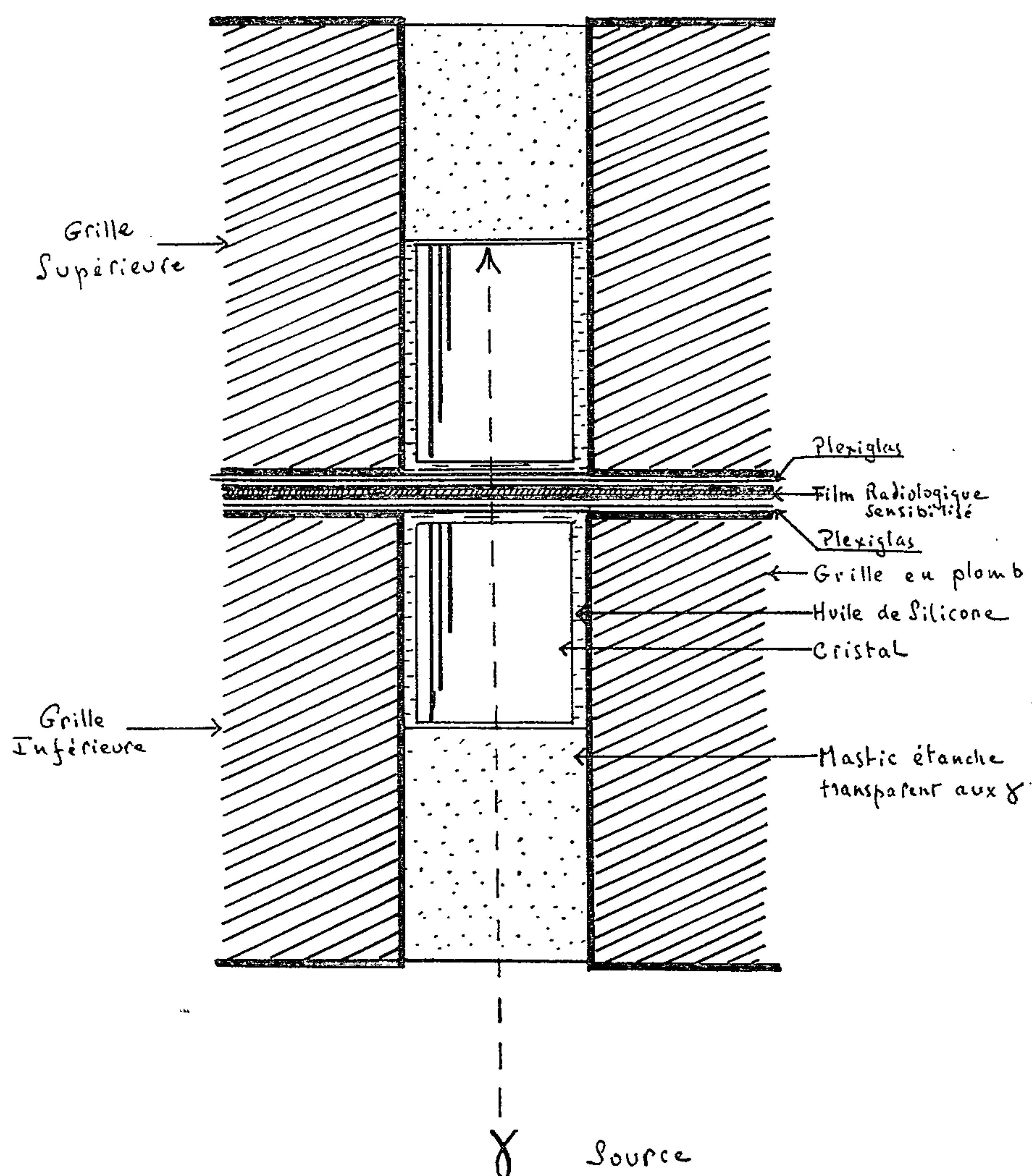
(*) Séance du 25 avril 1955.

(1) Document retiré du pli cacheté nº 13.374 déposé le 18 octobre 1954 ouvert à la demande des auteurs le 25 avril 1955.

(2) *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 111.

ont une efficacité limitée par leur faible densité, nous avons retenu les cristaux optiquement transparents de tungstate de calcium et d'iodure de sodium activé au thallium.

Nous avons réalisé deux grilles expérimentales dont les canaux ont le même diamètre et la même disposition que pour la grille décrite dans la



Communication précitée, mais dont l'épaisseur est de 1,8 cm au lieu de 1,5 cm. A une des extrémités de chaque canal (*fig.* 1) est inclus un cristal prismatique d'iodure de sodium activé au thallium de section carrée 1,5 × 1,5 mm et de hauteur 6 mm. Toutes les faces sont dépolies, sauf l'une des bases qui est optiquement travaillée. La partie restante du canal est obturée avec un mastic. Le logement du cristal est imbibé d'huile de silicone qui le préserve du contact de l'air, et assure en même temps la

continuité optique de la base polie avec une plaque de plexiglas de 8/10e de millimètre d'épaisseur obturant les logements de tous les cristaux. L'augmentation d'épaisseur signalée plus haut permet d'assurer à chaque grille un pouvoir de résolution voisin de celui de la grille décrite dans la précédente Communication, quoique l'écran renforçateur mince utilisé avec cette dernière soit remplacé ici par un cristal de 6 mm d'épaisseur. Les deux grilles sont alors accolées de façon que les cristaux soient en regard, un film radiographique sensibilisé au mercure étant disposé entre elles. L'expérience nous a montré que dans la région de sous-exposition de la courbe de noircissement où nous opérons, cet artifice de la double grille augmente la densité optique de 50 % environ sans modifier le pouvoir de résolution.

En utilisant avec ce dispositif la « thyroïde » de verre décrite dans notre précédente Communication, dans les mêmes conditions (40 cm^3 renfermant 500 μC d'iode 131, soit une concentration de 12 $\mu C/cm^3$), nous obtenons en 8 mn une image identique à celle obtenue en 3 h de pose avec la technique précédente, c'est-à-dire dans un temps vingt fois plus court. Inversement, en utilisant des temps de pose de l'ordre de 3 h, il est possible de réaliser une image avec des concentrations de l'ordre d'une fraction de microcurie par centimètre cube.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur les anticatalyseurs de l'oxydation de l'acide* L-*ascorbique. Action protectrice mutuelle entre la vitamine* C *et les ortho-diphénols.* Note de M. **Étienne Gero**, présentée par M. Robert Courrier.

La protection anti-oxydante mutuelle entre l'acide ascorbique et les ortho-diphénols est une propriété spécifique de ces corps. Leurs esters méthyliques et les diphénols isomères ne la possèdent pas. Parmi les triphénols, seuls la présentent ceux qui ont au moins deux oxhydryles contigus.

Les anticatalyseurs que nous avons étudiés jusqu'à présent ont un mécanisme d'action essentiellement semblable. Ce sont tous des inhibiteurs du cuivre, catalyseur par excellence de l'oxydation de l'acide ascorbique. L'aneurine, le glutathion, la cystéine, la thiourée et très probablement, l'acide folique (1) bloquent l'ion cuivreux sous forme de complexes peu dissociés. Il en résulte, à un moment donné, un arrêt pratiquement complet de l'oxydation.

Nous avons mis à part deux inhibiteurs bien connus, l'adrénaline et la catéchine en raison du caractère différent de leur action. Ces deux corps ne forment pas de précipité avec l'ion cuivreux et ne bloquent à aucun

(1) E. Gero, *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 397; **236**, 1953, p. 541; **239**, 1954, p. 1879.

moment l'oxydation comme le font les inhibiteurs du cuivre. Par contre, ils ont une propriété remarquable que ceux-ci ne possèdent pas. Réducteurs énergiques, ils sont eux-mêmes protégés de l'oxydation par la vitamine C. Rappelons que la catéchine ayant toutes les propriétés de la vitamine C_2 (ou P), se comporte biologiquement comme un facteur d'épargne de l'acide ascorbique ([2]).

Les molécules par ailleurs très dissemblables de l'adrénaline et de la catéchine ont un point commun : elles renferment toutes deux une fonction ortho-diphénol.

Les questions que nous nous sommes posés étaient les suivantes : le radical ortho-diphénol est-il seul doué de l'action protectrice mutuelle ou y a-t-il d'autres diphénols qui possèdent pareille propriété ? Sa présence est-elle une condition suffisante de cet effet ? Celui-ci est-il modifié par la présence d'autres oxhydryles liés au noyau benzénique ?

Pour tenter de répondre à ces questions, nous avons recherché, par notre technique habituelle ([1]), l'influence de divers di- et triphénols sur la cinétique de l'oxydation de l'acide L-ascorbique. Nos solutions tamponnées à pH 7,1 (tampon Clark et Lubbs) renferment $0,5.10^{-3}$ M $^0/_{00}$, d'acide L-ascorbique, une quantité équivalente de composés phénoliques en solution aqueuse ou hydro-alcoolique, et $1,18.10^{-6}$ M d'ion Cu^{++} sous forme de $CuSO_4\,5\,H_2O$. Les expériences ont été effectuées à 20°C ± 0,2, en présence d'une circulation d'air.

Les résultats de ces essais sont résumés dans le tableau et dans le graphique.

Rapport des temps de demi-oxydation en présence et en l'absence d'inhibiteur.

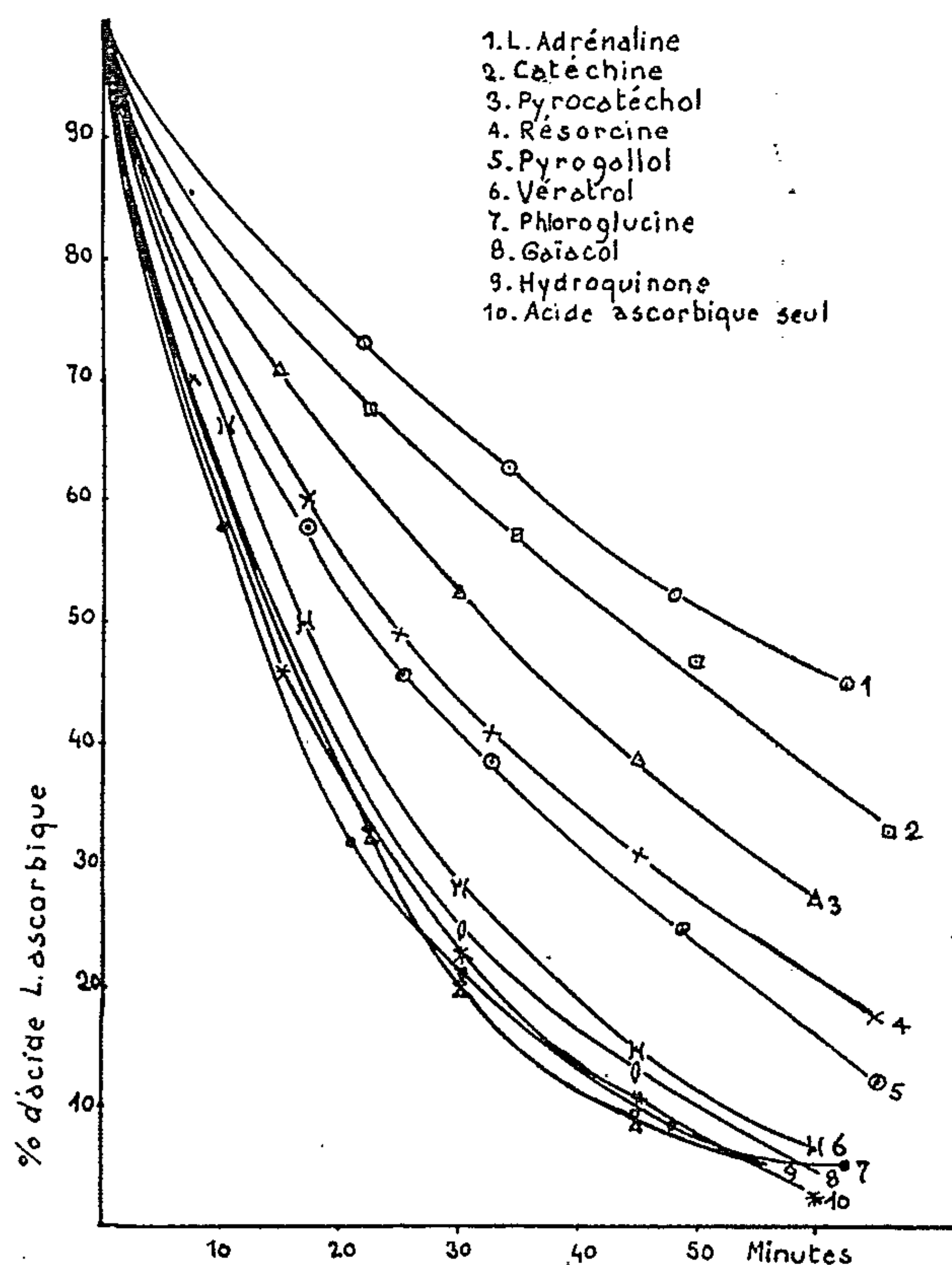
L-adrénaline	3,64	Action protectrice réciproque
Catéchine	3,00	
Pyrocatéchol	2,36	
Gaïacol	1,07	Inactifs
Vératrol	1,11	
Résorcine	1,71	Action protectrice non réciproque
Hydroquinone	1,00	Inactif
Pyrogallol	1,57	Acion protectrice réciproque
Phloroglucinol	0,93	Inactif

Le plus simple des orthodiphénols, le pyrocatéchol dont la molécule fait partie de celles de l'adrénaline et de la catéchine exerce une action inhibitrice du même type que ces deux composés. L'effet antioxygène est mutuel. Comme l'adrénaline et la catéchine, le pyrocatéchol semble entièrement protégé pendant toute la durée de l'oxydation de l'acide ascor-

([2]) H. COTEREAU, M. GABE, E. GERO et J. L. PARROT, *Nature* (London), 161, 1948, p. 557.

bique. La coloration rouge violette de l'orthoquinone n'apparaît que lorsque la totalité de la vitamine C présente a été oxydée.

L'exemple du gaïacol et du vératrol montre clairement que l'estérification de l'un ou des deux oxhydryles phénoliques fait perdre entièrement l'action inhibitrice.



Il était intéressant de voir comment cette action varie avec la position des deux oxhydryles. Chez le méta-diphénol ou résorcine, on assiste à une diminution nette de l'effet antioxydant. De plus, celui-ci a changé de caractère. Il n'est plus réciproque comme chez le pyrocatéchol. La résorcine ralentit bien encore l'oxydation de la vitamine C, mais la présence de celle-ci loin d'empêcher sa propre oxydation, l'accélère au contraire. Enfin, chez l'hydroquinone où les deux oxhydryles sont en position para, toute action inhibitrice a disparu.

Le cas des deux triphénols que nous avons étudiés complète et confirme les observations faites à propos des diphénols. Le pyrogallol qui possède trois oxhydryles contigus est encore doué d'une certaine action protectrice du type réciproque, mais celle-ci est nettement diminuée par la présence d'un troisième oxhydryle. Dans la phloroglucine les trois oxhydryles en

méta semblent se neutraliser mutuellement : ce corps est complètement inactif.

En résumé, l'action inhibitrice mutuelle entre la catéchine et l'adrénaline d'une part et l'acide L-ascorbique de l'autre, est une propriété spécifique de la fonction ortho-diphénol libre. Elle est perdue par l'estérification de l'un ou des deux hydroxyles et diminuée par la présence d'un troisième hydroxyle.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *A propos de la notion de la nécessité du zinc pour l'*Aspergillus niger. Note de MM. **Didier Bertrand** et **André Dewolf**, transmise par M. Maurice Javillier.

Ayant étudié dans une Note récente ([1]) la question de savoir si le cadmium peut remplacer le zinc dans la culture de l'*Aspergillus niger*, il nous est apparu depuis que nous n'avions pas suffisamment explicité du point de vue historique la question de la nécessité du zinc pour l'*Aspergillus*.

Dans une thèse célèbre passée en 1870 ([2]), Raulin fait figurer le sulfate de zinc parmi les sels de son milieu de culture. La découverte de l'utilité de ce sel n'avait pas été faite d'emblée, ce n'est qu'après avoir remarqué que les résultats n'étaient pas les mêmes avec un récipient en grès ou avec une cuvette de porcelaine qu'une recherche systématique l'amena à la notion de la nécessité de l'addition d'une trace de zinc. Raulin fit plus : il imagina de faire des cultures successives sur un milieu dont la formule ne comporte pas de sulfate de zinc, ce afin d'épuiser ce milieu en zinc. Dans ces conditions, l'addition de 1/75 000e de zinc assure une multiplication de récolte par le facteur 10. Mais Raulin ne donne aucune explication au phénomène, aussi H. Coupin ([3]), en 1903, pense que le zinc intervient de façon purement indirecte. Pour lui des cultures faites sans zinc, après stérilisation à l'autoclave, conduisent à un assez bon développement, alors qu'en présence de zinc la culture est retardée. Coupin en déduit que le zinc ne joue qu'un rôle d'antiseptique.

M. Javillier ([4]), reprenant, en les étendant et affinant, les expériences de Raulin et purifiant notamment les milieux de cultures, confirme et

([1]) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1626.

([2]) *Études chimiques sur la végétation*, *Thèse*, Paris, 1870 (réédité en 1905, chez Masson, Paris); *Comptes rendus*, 57, 1863, p. 228.

([3]) *Comptes rendus*, 135, 1903, p. 392.

([4]) *Comptes rendus*, 145, 1907, p. 1212; 146, 1908, p. 365; *Bull. Sc. Pharm.*, 14, 1907, p. 694; 15, 1908, p. 129, et *Thèse*, Paris, 1908.

précise les résultats de ce dernier. Il considère que le zinc est un élément *nécessaire* et même spécifique pour l'*Aspergillus niger*.

Mais les cultures résiduelles faites sans addition volontaire de zinc restent encore sensibles et Gabriel Bertrand, ayant montré à propos du manganèse ([5]) que le verre cède de ce métal au milieu et fausse les résultats pense qu'il devait en être de même pour le zinc.

M. Javillier donna de cette hypothèse, deux ans plus tard, une démonstration expérimentale ([6]). Ainsi dans l'une de ses expériences, faite avec 125 cm³ de milieu nutritif, il obtient comme poids sec :

	Verre de Bohême.	Verre d'Iéna.	Vase de quartz.
Témoins sans zinc...........	0,352 g	1,861 g	0,291 g
Cultures avec zinc...........	1,780	1,735	1,624

Les résultats sont analogues avec diverses races d'*Aspergillus*. Aussi put-il écrire : « L'*Aspergillus niger*, excellent réactif du zinc, a décelé celui-ci dans le verre d'Iéna avec plus de sensibilité et autant de certitude que le meilleur des réactifs chimiques. Le zinc du verre s'est dissous dans nos milieux, surtout à la faveur de la stérilisation, si bien que les témoins eux-mêmes en contiennent ».

Les conceptions de Ch. Lepierre publiées de 1912 à 1913 et réunies dans une publication d'ensemble ([7]) suivant lesquelles « le zinc n'est pas indispensable et dont la plante peut se passer pour atteindre parfaitement son poids normal », se trouvent donc clairement infirmées.

Mais M. Javillier fit plus après ses démonstrations de 1913 ([8]); reprenant en 1914 la technique des cultures successives, ses résultats lui permirent d'écrire ([9]) : « L'expérience dit peut-être davantage : il est des cas où sans zinc la plante ne pousse pas du tout; nous en avons eu des exemples tout à l'heure lorsque le milieu ensemencé était déjà partiellement épuisé par une ou deux cultures antérieures. Ce milieu renferme encore tout ce qu'il faut, en sucre et en sels, pour le développement de l'*Aspergillus*, mais les proportions relatives des éléments y sont moins favorables que dans le milieu initial. Il y a, de plus, dans ce milieu des produits de sécrétion des mycéliums précédents. Ces circonstances sont telles que le *Sterigma-*

([5]) *Comptes rendus*, 154, 1912, p. 616; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 11, 1912, p. 400; *Ann. Inst. Pasteur*, 26, 1912, p. 767.

([6]) *Comptes rendus*, 158, 1914, p. 140; *Bull. Sc. Pharm.*, 211, 1914, p. 22.

([7]) Bibliog. *in Arquivos do Instituto Bacteriologico Camera Pestana*, 4, 1913, p. 93.

([8]) *Comptes rendus*, 155, 1912, p. 1551; 156, 1913, p. 406; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 13, 1913, p. 705; *Bull. Sc. Pharm.*, 20, 1913, p. 321; 21, 1914, p. 452; *Ann. Inst. Pasteur*, 27, 1913, p. 1011; *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1, 1914, p. 55.

([9]) *Comptes rendus*, 158, 1914, p. 1216.

tocystis n'y pousse plus. Maintes fois, j'ai conservé de tels milieux à l'étuve pendant plusieurs semaines, sans qu'il y pousse quoi que ce fut. Eh bien, il suffit d'ajouter dans l'un d'eux une trace infime de zinc (1/10 000 000e ou moins) pour voir en peu de temps s'étaler un mycélium blanc, ondulé présentant à peu de chose près l'aspect habituel » [10].

A titre d'exemple, nous citerons l'essai suivant : en opérant avec du verre de Bohème et 125 cm^3 de milieu, M. Javillier a obtenu les résultats que voici :

1° Récolte 0,308 g (4 jours); 2° récolte 0,020 g (4 jours); 3° récolte nulle (4 jours) puis, après addition de 1/5 000 000e de Zn dans le milieu partiellement épuisé et quatre jours de culture : 1,20 g.

Ces expériences ont démontré d'une façon très nette que le zinc est nécessaire au développement de l'*Aspergillus niger* et aujourd'hui ce résultat n'est pas contesté.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Étude de la déshydrogénation des formes α et β du xylose dans l'eau ordinaire et dans l'eau lourde*. Note de M. **Jacques Nicolle**, Mlles **Yvonne Joyeux** et **Josette Walle**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Dans un précédent travail [1], nous avons comparé les vitesses de déshydrogénation des formes α (cis) et β (trans) du glucose à celles des isomères correspondants du xylose.

Nous avons utilisé la mesure au spectrophotomètre de l'absorption (λ = 3 400 Å) du diphosphopyridinenucléotide réduit (DPNH), formé à partir du diphosphopyridinenucléotide (DPN), dans la réaction enzymatique de la glucose déshydrogénase du foie, de H. J. Strecker et S. Korkes [2], sur le glucose ou le xylose comme substrat.

La préparation de foie de bœuf est purifiée jusqu'au stade de précipitation acide inclus, cet extrait concentré par ventilation à + 5°C et centrifugé, est utilisé pour les essais au Beckman sur le glucose et le xylose.

La mutarotation, particulièrement rapide dans le tampon phosphate, ne permet pas la mise en évidence des vitesses d'utilisation des formes α et β du xylose [1].

Le calcul de la constante de mutarotation ou K se fait au moyen de la formule classique

$$K = k_\alpha + k_\beta = \frac{1}{t_2 - t_1} \log \frac{\alpha_1 - \alpha_e}{\alpha_2 - \alpha_e},$$

[10] *Bull. Sc. Pharm.*, 21, 1914, p. 278.

[1] J. Nicolle, Y. Joyeux et J. Walle, *Ann. Inst. Pasteur*, 86, 1954, p. 663.

[2] *J. Biol. Chem.*, 196, 1952, p. 769.

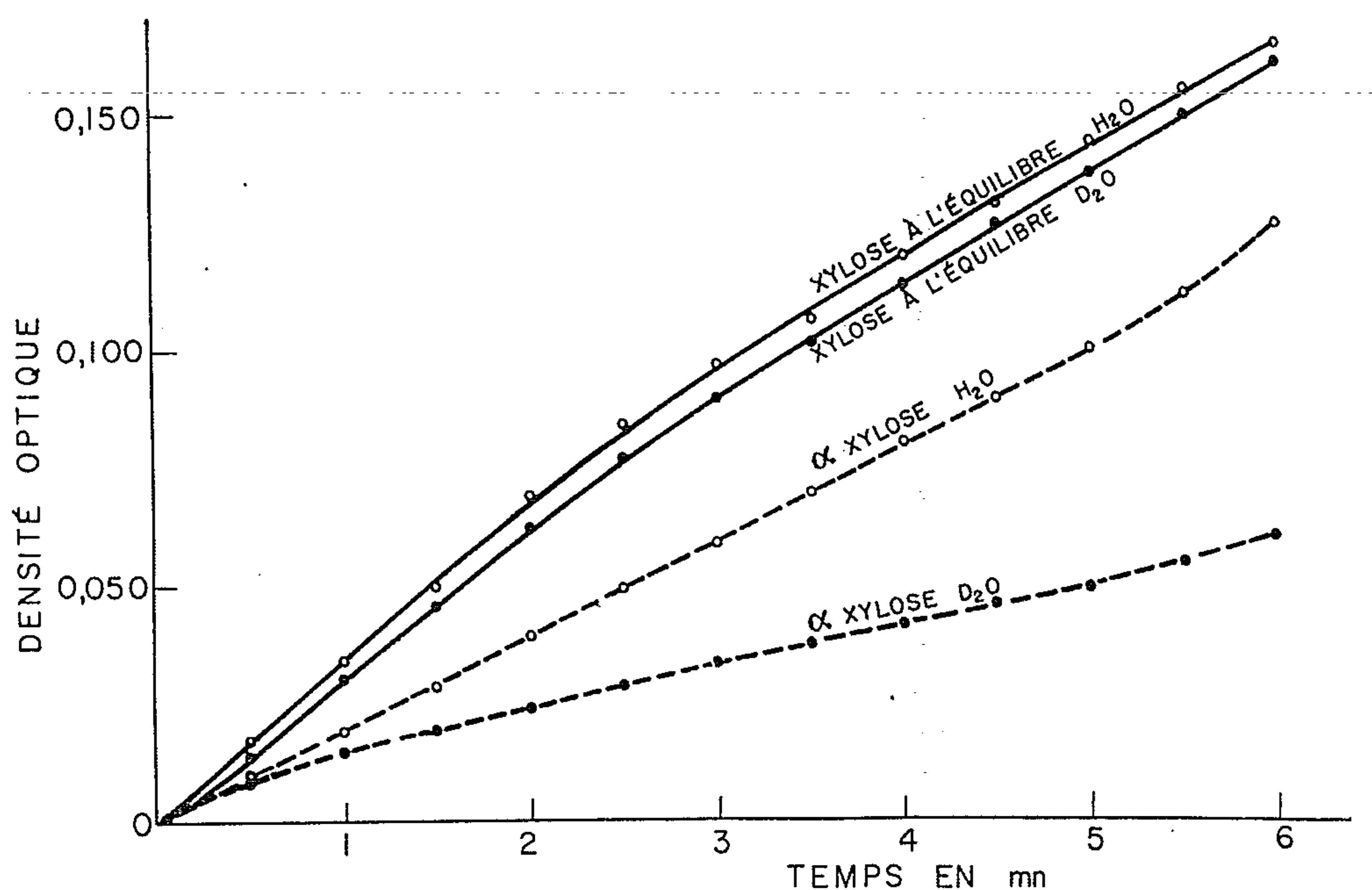
dans laquelle K est la somme des deux constantes relatives à chaque forme, t_1 et t_2 représentent des temps en minutes pour des intervalles déterminés auxquels correspondent des rotations α_1 et α_2, α_e étant la rotation à l'équilibre.

Dans notre tampon phosphate 0,066 M, pH 7,4, K = 0,250; dans l'eau bidistillée K = 0,026.

Pour nous placer dans de meilleures conditions nous avons refait nos expériences dans l'eau bidistillée en l'absence de phosphate; l'activité de l'enzyme sur glucose à l'équilibre est de 133 unités/cm³.

Dans l'impossibilité d'obtenir la forme β du xylose, nous avons été obligés de nous limiter à la comparaison des formes à l'équilibre (β 65 %) et α.

Nous avons observé pour le xylose, une vitesse d'utilisation plus grande de la forme à l'équilibre que de la forme α.



Réduction du DPN par la glucose-déshydrogénase du foie en présence de xylose : 400 μM de sucre 0,15 μM de DPN; 40 unités de déshydrogénase; volume total : 3 cm³.

L'un de nous ([3]) ayant récemment montré le ralentissement de la mutarotation de certains « oses » par l'eau lourde (K = 0,0071 pour α-*d* xylose), nous avons effectué la réaction enzymatique dans ce liquide. L'extrait a présenté la même activité que dans l'eau bidistillée : l'absorption du DPNH est la même pour le xylose à l'équilibre dans H_2O et D_2O.

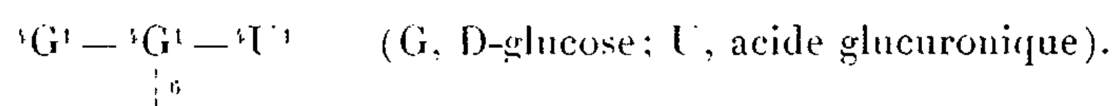
([3]) J. Nicolle et Mme F. Weisbuch, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 84.

La transformation $\alpha \rightarrow \beta$ étant environ quatre fois plus lente dans l'eau lourde, l'expérience met en évidence de façon très nette la vitesse d'utilisation plus faible de la forme α par rapport à l'autre forme.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Étude de quelques polyosides produits par des souches de* Rhizobium. Note de Mlle **Miren de Leizaola** et M. **Raymond Dedonder**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Les polyosides produits par diverses souches de *Rhizobium* ont été étudiés par chromatographie sur papier. Leur composition est complexe et variée. Aucun n'a montré la présence d'acide uronique. La composition du polyoside de la souche Soja a été établie quantitativement. Il contient 12 glucoses, 3 galactoses et 2 rhamnoses pour 1 mannose.

Les cultures de souches de *Rhizobium* produisent dans leur milieu des quantités importantes de polyosides très visqueux. L'attention a été attirée sur ces polyosides par les travaux de Stacey et coll. (1). Ils ont cultivé sur un milieu solide non synthétique des souches isolées de lupin, luzerne, pois et de divers trèfles. Les polyosides préparés par ces auteurs semblent avoir des propriétés voisines. Leurs $[\alpha]_D$ varient seulement de —14 à —22° et tous présentent une réaction positive à la recherche des acides uroniques par le naphtorésorcinol. Le polyoside de la souche de trèfle « Bartel A » a été étudié plus complètement. Il contient 67 % de glucose et 23 % d'acide uronique et l'unité de base du polyoside a la constitution suivante :



$^{1}G^{1} - {}^{4}G^{1} - {}^{4}U^{1}$ (avec liaison en 6 sur le second G) (G, D-glucose; U, acide glucuronique).

Nous avons commencé l'étude des polyosides produits par une série de souches de *Rhizobium* isolées dans le Service des Fermentations de l'Institut Pasteur et désignées du nom de leur hôte d'origine. Les cultures sont faites sur milieu minéral (2) avec 6 % de glucose comme aliment carboné, ou sur le même milieu additionné de 1 % d'autolysat de levure, en tubes ou en erlenmeyers agités à 30°.

Le premier tableau donne des indications sur l'aptitude des diverses souches à croître sur ces deux milieux et à produire des polyosides, la viscosité apparente fournissant une estimation de cette production.

(1) E. A. Cooper, W. D. Daker et M. Stacey, *Biochem. J.*, 32, 1938, p. 1752; H. G. Bray, E. Schlüchterer et M. Stacey, *Biochem. J.*, 38, 1944, p. 154; E. Schlüchterer et M. Stacey, *J. Chem. Soc.*, 1945, p. 776.

(2) N. Grelet, *Ann. Inst. Pasteur*, 81, 1951, p. 430.

Souches.	Milieux.	Croissance.	Viscosité.
Trèfle	Min.	++++	++++
	Autoly.	++++	++++
Luzerne	Min.	++++	+
	Autoly.	++++	++++
Sainfoin	Min.	—	—
	Autoly.	+++	—
Soja	Min.	++++	++++
	Autoly.	++++	++++
Pois chiches	Min.	++++	+++
	Autoly.	++++	+++
Lentille	Min.	—	—
	Autoly.	+++	—
Lupin	Min.	++++	++
	Autoly.	++++	++++
Arachide	Min.	—	—
	Autoly.	++++	++++

Min, Milieu minéral + glucose 6 % ; Autoly, même chose + autolysat 1 %.

Nous avons isolé et purifié les polyosides produits par les souches Soja, Trèfle, Lupin, Pois chiches, cultivées sur milieu minéral plus glucose, par précipitation à l'alcool à partir du milieu de culture. Nous avons examiné qualitativement par chromatographie sur papier leurs produits d'hydrolyse. L'hydrolyse est faite à 100° dans SO_4H_2 N. On prélève des échantillons après 30 mn, 1, 2 et 6 h et neutralise par du CO_3Ba ou de l' « Amberlite IR 4 B ».

Souches.	Rhamnose.	Xylose.	Arabinose.	Mannose.	Glucose.	Galactose.	Divers.
Pois chiches	+++	–	+++	–	++++	–	–
Soja	++	–	–	+	+++++	+++	X (?)
Trèfle	–	–	–	–	+++++	+++	–
Lupin	–	+	–	–	++	++++	–

X, tache très faible non identifiée.

Comme on voit sur le deuxième tableau, les compositions de ces produits sont très variables. Nous n'avons jamais mis en évidence d'acides uroniques.

Nous avons examiné quantitativement la composition du polyoside de la souche Soja. La séparation du rhamnose et du mannose est faite dans le mélange I : butanol, acide acétique, eau 4-1-1. Ce mélange ne sépare pas glucose et galactose. Les mélanges à base de pyridine qui permettent cette séparation introduisent des difficultés pour le dosage des sucres. Nous avons utilisé le mélange II : alcool isoamylique-dioxane-eau 3-1, 8-1, 2, qui donne une excellente séparation avec les papiers « Arches 304 et 310 » et « Whatman 3 ». Les dosages sont faits après élution par la méthode de Somogyi-Nelson, les

résultats exprimés en grammes pour 100 ml de la solution après hydrolyse et neutralisation.

Solvants.	Rhamnose.	Mannose.	Glucose.	Galactose.	Glucose + Galactose.
I.......	0,09-0,07	–	–	–	0,6
II......	–	0,04	0,49	0,11	–

Pour un mannose, nous trouvons donc 12 glucoses, 3 galactoses et 2 rhamnoses et ceci pourrait être l'unité de base du polyoside.

CYTOCHIMIE. — *Nature des acides gras des divers types de lipides au niveau des structures cellulaires du foie de Rat normal.* Note de M. **Guy Clément** et Mlles **Dorothéa Haimovici** et **Éliane Le Breton**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

On montre que les phosphatides appartenant aux diverses structures du foie de Rat ont une teneur élevée en tétraènes, un rapport tétraènes/diènes supérieur à l'unité, tandis que les glycérides des mêmes structures ont une basse teneur en tétraènes et un rapport tétraènes/diènes voisin de 0,5. Les triènes sont absents dans les deux catégories de lipides.

Dans une publication antérieure [1] nous avons donné la répartition des divers lipides au niveau des structures cellulaires du foie de Rat normal; l'indice d'iode des acides gras de ces lipides montrait que la proportion des acides gras saturés, mono- ou polyéthyléniques variait suivant les structures.

Le but du présent travail a été d'établir la nature et la proportion des divers acides gras engagés sous forme soit de phosphatides soit de glycérides dans les diverses fractions de la cellule hépatique du Rat normal. Ces expériences constituent l'introduction aux recherches de l'un de nous (Dorothéa Haimovici) dont le but est double :

a. Élucider le rôle biologique spécifique de certains acides gras, rôle en rapport avec le fonctionnement enzymologique de la structure cellulaire à laquelle ils appartiennent;

b. Étudier l'évolution de la nature des acides gras de chaque structure au cours de la cancérisation de la cellule hépatique du Rat soumis à un régime cancérigène déterminé [2].

Partie expérimentale. — Nous avons utilisé pour chaque expérience trois à quatre rats, mâles, adultes, ayant reçu le régime standard du laboratoire et soumis à un jeûne de 24 h. La séparation des structures a été faite selon

(1) J. Chauveau, G. Clément, J. Clément-Champougny et E. Le Breton, *Arch. Sc. Physiologiques*, 5, 1952, p. 305.

(2) E. Le Breton, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2466.

la méthode J. Chauveau et G. Clément [3], les microsomes ayant été centrifugés à une accélération de 140 000 g pendant 2 h. On a procédé ensuite à l'extraction des lipides et à la séparation des divers constituants lipidiques selon la technique déjà publiée [1]. La proportion des divers acides gras polyéthyléniques a été déterminée par la méthode spectrophotométrique de Beadle et Kaybill, modifiée par Pierre May [4].

Les moyennes des résultats de quatre séries d'expériences concernant la nature et la proportion des acides gras des deux catégories de lipides (phosphatides et glycérides) sont rassemblées dans le tableau ci-dessous.

	Acides gras phosphatidiques (en pour-cent des acides gras totaux).				Acides gras des glycérides (en pour-cent des acides gras totaux).			
	Foie total.	Graisses surnageantes.	Mitochondries.	Microsomes.	Foie total.	Graisses surnageantes.	Mitochondries.	Microsomes.
Hexaènes (*)......	1,5	2	1,2	2,5	0	0	0	0
Pentaènes (*).....	2,5	2,6	2,6	1,5	0	0	0	0
Tétraènes (%).....	21	20	19	25	3,5	4	5,7	5
Triènes (%).......	2	0,03	0	0,03	0	0	0	0
Diènes (%).......	14	21	16	18	11	6	11,5	13,5

(*) Les spectres de référence n'existant pas pour ces deux catégories d'acides gras, nous aurions dû donner pour les phosphatides seulement les pourcentages d'absorption, mais vu les petites quantités de ces deux catégories d'acides, pour des raisons de simplicité, nous avons conservé dans cette Note un mode unique d'expression.

La teneur en acide oléique peut être calculée à partir de l'indice d'iode des acides gras totaux (soit des phosphatides, soit des glycérides) et de l'indice d'iode des divers acides gras polyéthyléniques. Dans le cas du *foie total*, ce calcul montre que l'acide oléique représenterait environ 7 % des acides gras phosphatidiques, l'ensemble des autres acides gras non saturés dosés étant d'environ 37 %. Ceci nous amène à la conclusion que la moitié au moins des acides gras phosphatidiques serait constituée par des acides saturés. Par contre, la teneur en acide oléique des glycérides serait élevée et voisine de 40 %.

L'examen des résultats conduit aux constatations suivantes :

1° La *nature* et la *proportion* respectives des divers acides gras polyéthyléniques sont spécifiques non pas de la structure cellulaire, mais de la catégorie des lipides à laquelle ils appartiennent; bien que les diverses structures cellulaires possèdent des *teneurs* différentes en lipides.

2° Les teneurs en acide linolénique (triènes), tant pour les glycérides que pour les phosphatides, sont nulles.

---

[3] *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 2144.
[4] *J. Chim. Phys.*, 49, 1952, p. 464.

3° Les acides gras à cinq et six doubles liaisons sont présents dans les phosphatides, mais absents des glycérides hépatiques.

4° Le pourcentage d'acide arachidonique est faible dans les glycérides, élevé dans les phosphoaminolipides.

5° La teneur en diènes est du même ordre dans les deux types de lipides.

6° Le rapport tétraènes/diènes est égal ou supérieur à l'unité dans les phosphatides et n'est que de 0,4 à 0,6 dans les glycérides.

Ces résultats prendront toute leur signification et seront discutés lorsqu'ils seront confrontés avec ceux fournis par les foies précancéreux et cancéreux.

Conclusion. — On savait que la teneur en lipides est différente dans les diverses structures cellulaires hépatiques du Rat normal. Nous montrons ici que la nature et la proportion des acides gras polyéthyléniques est caractéristique non des fractions cellulaires mais de la catégorie de lipides auxquels ils appartiennent, phosphatides ou glycérides.

PHARMACODYNAMIE. — *Répartition du* $^{113}_{50}$Sn *après administration au chien de tétraéthylétain marqué.* Note de MM. **Fernand Caujolle, Michel Lesbre, André Bru**, Mmes **Denise Meynier** et **Yvette Bru**, présentée par M. Léon Binet.

Nous avons préparé par la méthode de Krause et von Grosse du tétraéthylétain marqué par le radioisotope $^{113}_{50}$Sn (avec entraîneur), dont la longue période (112 jours) se prête bien aux déterminations biochimiques. Le tétraéthylétain a été administré à six chiens chloralosés par voie intraveineuse, en solution « tweené (80) » à 2 °/₀₀, à doses comprises entre 0,025 et 1,00 mmol/kg, c'est-à-dire dans des conditions réalisant une intoxication lente, aiguë ou suraiguë. Les mesures furent effectuées avec un compteur sous 1450 V, suivant la technique des échantillons épais, soit directement après homogénéisation, soit après minéralisation partielle (fécès, phanères). L'étain a été dosé dans 31 organes, parties d'organes et muscles, dans les os, la graisse, le sang, le liquide céphalorachidien, les phanères et les excreta.

1° *Localisation.* — Le système nerveux central fixe nettement l'étain, surtout au niveau du bulbe et du cervelet. La rétine et le nerf optique fixent également ce métal.

Les plus hautes concentrations en étain se trouvent atteintes dans le poumon.

Toutes les glandes annexes du tube digestif, en particulier le foie et le rein fixent de l'étain; les glandes salivaires se chargent notablement, les taux les plus élevés étant réalisés dans la glande sous-maxillaire. Parmi les glandes endocrines, les fixations les plus élevées s'observent toujours

dans les surrénales; la thyroïde et le testicule réalisent de moindres taux. La rate fixe l'étain de façon notable. Le cœur et la langue fixent plus d'étain que les autres muscles. Enfin la peau (épilée) est l'objet d'une localisation importante.

2° *Élimination.* — L'haleine des chiens, au cours des intoxications aiguës, exhale nettement l'odeur du tétraéthylétain. Une quantité très importante d'étain peut être dosée dans le mucus trachéal et la bave. L'urine se charge rapidement de façon appréciable, cependant le blocage rénal sévère qui survient précocement au cours des intoxications suraiguës ne permet pas des décharges urinaires massives; par les fécès, grâce à l'excrétion vicariante par les glandes du tractus digestif (salive, bile), une élimination plus importante se constitue.

Le tableau ci-dessous présente quelques données numériques caractéristiques; une documentation plus large est réunie par D. Meynier [1].

Répartition de l'étain $^{113}_{50}$Sn *en milligramme pour* 100 g *d'organes ou d'excreta frais.*

Quantités injectées (mM/kg)...	1,000.	0,400.	0,200.	0,050.	0,025.
Survie...	1 h 42 m.	5 h 48 m.	6 h.	2 j 5 h.	Sacrifié après 3 jours.
Hémisphères cérébraux...	12,0	1,4	1,3	0,05	0,05
Cervelet...	15,3	1,0	3,6	0,2	0,0
Bulbe...	24,6	1,8	5,0	0,1	0,05
Moelle épinière...	6,0	1,0	2,0	0,4	0,1
Nerf optique...	5,7	3,4	–	0,4	–
Rétine...	6,5	3,6	–	0,5	–
Poumons...	53,1	27,2	0,6	0,1	0,1
Foie...	23,0	4,7	1,0	0,2	0,1
Reins...	5,6	4,0	2,0	0,1	0,0
Pancréas...	10,6	2,0	1,2	0,3	0,1
Glandes sous-maxillaires...	16,4	2,3	0,15	1,1	0,0
» parotides...	4,2	0,1	0,1	0,1	0,0
» sublinguales...	2,7	0,1	0,1	0,1	0,0
Rate...	13,7	1,4	1,0	0,1	0,1
Thyroïde...	9,6	2,0	1,8	0,4	0,0
Surrénales...	54,7	2,4	3,0	3,4	0,3
Oreillettes...	20,0	2,7	1,5	0,6	0,0
Ventricules...	23,0	4,0	2,2	1,0	0,0
Muscles de la langue...	18,0	2,6	1,3	1,0	0,1
Os...	2,2	1,1	–	0,3	0,0
Peau épilée...	11,2	4,0	2,7	0,8	0,3
Sang total à la mort...	16,3	0,9	2,5	0,7	0,0
Mucus trachéal et bave...	12	24,9	–	0,0	0,0
Urines (conc. max. observ.)...	0,8	43,9	–	0,0	2
Fécès intestin grêle...	9,6	38,5	30,5	0,5	4,4
Bile vésiculaire...	0,4	7,1	46,6	0,8	0,0

[1] *Thèse de Doctorat ès sciences naturelles*, Toulouse, 1955.

MICROBIOLOGIE. — *Sur quelques bactériophages de* Corynebacterium diphtheriæ *et leurs hôtes*. Note de M. **Lane Barksdale**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Diverses souches de *Corynebacterium diphtheriæ* et divers prophages leur conférant ou non le pouvoir toxinogène (*tox*⁺ ou *tox*⁻) ont été étudiés. Il n'existe pas une relation nécessaire entre le caractère *tox* du prophage et la résistance du système lysogène aux divers phages *tox*⁺ ou *tox*⁻.

Certains bactériophages sont capables de conférer à *Corynebacterium diphtheriæ* (*C. d.*) le pouvoir de produire la toxine spécifique. Ce pouvoir, on le sait, est associé à la lysogénie, c'est-à-dire à la présence d'un prophage [1]. Il était intéressant d'obtenir quelques renseignements concernant les autres prophages qui ne confèrent pas la toxinogénie et qui seront représentés par le symbole tox^-, ainsi que leurs relations avec les prophages conférant la toxinogénie, soit tox^+ [2].

Pour qu'une telle étude puisse prendre toute sa signification, il est nécessaire que l'une au moins des souches soit sensible à tous les bactériophages mis en œuvre. C'est le cas de *C. d.* C 7, laquelle, parmi toutes les souches essayées, s'est avérée idéale. Lorsque nous avons commencé nos recherches, on ne disposait que de deux souches sensibles au phage $tox^+ \beta$. Nous disposons, aujourd'hui, de quatre souches sensibles supplémentaires. L'une d'entre elles dérive du classique *C. d. gravis* « Halifax » à partir duquel nous avons obtenu un mutant *intermedius* et un mutant *mitis* non toxigène. Celui-ci a donné un mutant *gravis* non toxigène. Ces résultats montrent, pour la première fois, que les trois types de *C. d.* peuvent dériver par mutation d'un seul et même type, et il est évident que toute considération génétique sur le bacille diphtérique devra tenir compte de ce fait.

Le tableau ci-après résume les principales propriétés des divers phages vis-à-vis des diverses souches bactériennes.

On voit : que le prophage α confère aux bactéries lysogènes la résistance aux phages, α, β, f et p; que le prophage β confère la résistance aux phages α, β et p, mais non à f; que le prophage f confère la résistance aux phages α et f et non à β et p; que le prophage p confère la résistance à α, β et p, et non à f. On voit aussi que les quatre phages diffèrent dans leur comportement vis-à-vis des souches C 4 et C 8. Chacun des trois prophages $tox^+ \alpha$,

(1) V. J. Freeman, *J. Bact.*, 61, 1951, p. 675-688; E. I. Parsons et M. Frobisher Jr. *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 78, 1951, p. 746-747.

(2) Notons que jusqu'ici, seul le phage β a fait l'objet d'une étude détaillée : L. Barksdale et A. M. Pappenheimer Jr., *J. Bact.*, 67, 1954, p. 220-232; N. B. Groman, *J. Bact.*, 69, 1955, p. 9-15.

β et *p* confère donc la résistance vis-à-vis de tous les phages *tox*α. Mais seul parmi eux, le prophage α confère la résistance à *f*. Quant au prophage *f*, il ne confère la résistance, parmi les phages tox^+, qu'au seul phage α. Un prophage tox^+ peut donc conférer la résistance vis-à-vis d'un phage tox^- et *vice versa*.

Souches bactériennes.	Bactériophages.			
	α (*).	β (*).	*f*.	*p* (*).
C 7...........	+	+	+	+
C 7 (α).......	—	—	—	—
C 7 (β)........	—	—	+	—
C 7 (*f*)........	—	+	—	+
C 7 (*p*)........	—	—	+	—
C 4...........	+	+	—	+
C 8...........	—	+	—	—

Les souches C 7, C 4 et C 8 sont *mitis* [*cf.* (²)]. La souche 8 est le mutant *mitis* isolé à partir du *gravis* « Halifax ».
Dans la nomenclature des souches, le symbole entre parenthèses représente le prophage.
(*) Les souches lysogènes correspondantes sont toxinogènes.
+, Lyse : les bactéries sont sensibles.
—, Pas de lyse : les bactéries sont résistantes.

On sait que le prophage λ de *Escherichia coli* K 12 se comporte, au cours des croisements, comme un déterminant génétique responsable de la lysogénie [3], et qu'il occupe un site déterminé du génôme de la bactérie au voisinage d'un des gènes gouvernant la possibilité de l'utilisation du galactose. Il est admis aujourd'hui que chaque prophage occupe une position spécifique sur un chromosome bactérien, et on est en droit d'étendre cette conception aux prophages de *Corynebacterium*. Les prophages qui confèrent au bacille diphtérique le pouvoir de produire la toxine spécifique peuvent donc être considérés, au moins à titre d'hypothèse, comme des déterminants génétiques. Il est en tous cas certain qu'une fois un prophage tox^+ introduit dans le matériel héréditaire de la bactérie, celle-ci et ses descendants sont toxinogènes.

On sait que la présence d'un prophage confère à la bactérie qui le perpétue la propriété de produire des bactériophages et l'immunité spécifique. De plus, le prophage imprime parfois à la bactérie lysogène des modifications importantes sans rapport apparent avec la synthèse du matériel proprement phagique. Ce n'est cependant que dans les seuls bacilles diphtériques que la présence d'un prophage permet la production d'une substance

(³) E. M. Lederberg et J. Lederberg, *Genetics*, 38, 1953, p. 51-54; E. L. Wollman, *Ann. Inst. Pasteur*, 84, 1953, p. 281-293; E. L. Wollman et F. Jacob, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 455.

facile à déceler et à doser. Ces bactéries constituent donc un matériel de choix pour l'étude du problème des relations entre prophage et toxinogénie.

Les prophages tox^+ pourraient apporter le matériel génétique qui permet la synthèse d'une nouvelle protéine « anormale ». Peut-être, cependant, la présence de ces prophages dans le génôme bactérien modifie-t-elle simplement la synthèse d'une protéine « normale ». Afin de pouvoir attaquer le problème, il était indispensable de disposer de souches homologues toxinogènes et non toxinogènes et de divers bactériophages tempérés conférant ou non le pouvoir de produire la toxine diphtérique.

A 16 h 5 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

Sur la proposition du Bureau de l'Académie, la délégation française à l'Assemblée générale que le **Conseil international des Unions scientifiques** doit tenir à Oslo, du 8 au 13 août 1955, est ainsi composée :

MM. **Joseph Pérès**, **Louis Hackspill**, **Pierre-Paul Grassé**, **André Mayer**, Membres de l'Académie, **Henri Pieron**.

Sur la proposition de MM. **Albert Caquot** et **Jean Leray**, l'Académie adopte le vœu suivant qui sera transmis à M. le Ministre des Affaires étrangères :

« L'Académie des sciences,

Considérant

l'importance essentielle des contributions que la Hollande ne cesse depuis plusieurs siècles d'apporter à la Science et à la Technique,

l'utilité des échanges de vue personnels,

le désir d'un grand nombre d'étudiants scientifiques hollandais de venir parachever leurs études en France, désir qui reflète un sentiment francophile, plus vif que jamais, de toute la population hollandaise,

le nombre extrêmement réduit de bourses leur en donnant les moyens.

Émet le voeu

qu'une quinzaine de bourses annuelles d'études en France soient mises à la disposition des étudiants quittant les Facultés des Sciences et l'École polytechnique de Hollande ».

La séance est levée à 16 h 55 m.

R. C.

ERRATA.

(*Comptes rendus* du 14 mars 1955.)

Note présentée le même jour, de MM. *Georges Busson* et *Jean Magné*, Existence de plusieurs termes de la série éocène dans le Tell septentrional entre Cherchell et Flatters (Algérie) :

Page 1239, 10e ligne en remontant, *au lieu de* trilocunoides, *lire* triloculinoides.
» 1240, 16e ligne en remontant, *au lieu de* albo-aptien (4,5) à, *lire* albo-aptien (4), (5) à.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances d'avril 1955.

Causalités et accidents de la découverte scientifique. Illustration de quelques étapes caractéristiques de l'évolution des sciences, par René Taton, in *Évolution des Sciences*. Paris, Masson, 1955; 1 vol. 23 cm.

Parmi les belles figures de la géométrie dans l'espace (*géométrie du tétraèdre*), par Victor Thébault. Paris, Librairie Vuibert, 1955; 1 vol. 24 cm.

Traité d'optique, par Isaac Newton, in *Les Maîtres de la pensée scientifique*. Reproduction en fac-similé de l'édition de 1722. Paris, Gauthier-Villars, 1955; 1 vol. 23 cm.

E.-I. Du Pont de Nemours élève de Lavoisier, par René Dujarric de la Rivière. Paris, Librairie des Champs-Élysées, 1954; 1 vol. 19 cm.

Léon Guignard (13 *avril* 1852-7 *mars* 1928), par René Souèges. Lons-le-Saunier, Imprimerie M. Declume, 1955; 1 fasc. 24 cm.

Leçons d'analyse fonctionnelle, par Frédéric Riesz et Béla Sz-Nagy. Troisième édition. Paris, Gauthier-Villars, et Budapest, Akadémiai Kiadó, 1955; 1 vol. 24,5 cm.

Opere di Macedonio Melloni. Pubblicate Sotto gli auspici della Università di Parma e della Società italiana di fisica. A eura di G. Polvani e G. Todesco. Volume Primo. Bologna, Nicola Zanichelli editore, 1954; 1 vol. 24 cm.

Historia de Los hospitales y asilos de puerto principe o camagirey (Periodo colonial), por RENE IBANEZ VARONA, in *Cuadernos de historia Sanitaria*. La Habana, 1954; 1 fasc. 23 cm.

Station hydrobiologique. *Recueil des travaux*. Nos 1-6. Ohrid, 1953; 1 fasc. 24 cm.

L'âme et la vie, par MAURICE VERNET, in *Bibliothèque de philosophie scientifique*. Paris, Flammarion, 1955; 1 vol. 20 cm.

The Colloïd chemistry of silica and silicates, by RALPH K. ILER. Ithaca, N. Y., Cornell University Press, 1955; 1 vol. 24 cm.

Paul Meunier (1908-1954). Lons-le-Saunier, Imprimerie M. Declume, 1954; 1 fasc. 24 cm.

Atlas d'anatomie des bois des conifères. Texte et Planches, par CLÉMENT JACQUIOT. Documents graphiques de GENEVIÈVE BRETON, SUZANNE CLÉMENT, NICOLE HERVET, JOSETTE POULAIN, HENRI ALLIOT. Préface de PHILIBERT GUINIER. Paris, Centre technique du Bois, 1955; 2 vol. 27 cm.

L'Institut royal météorologique de Belgique, 1954; 1 fasc. 31,5 cm.

Louis Agassiz and the Races of Man, by EDWARD LURIÉ, in the *Humanities*, n° 12. Cambridge, Mass., Institute of technology, 1955; 1 fasc. 23 cm.

Protégeons la nature qui nous fait vivre. Commentaires pour un film fixe, réalisé par l'Union internationale pour la protection de la nature. Bruxelles, Stopfilm Service, 1954; 1 fasc. 21 cm.

Quelques aspects généraux sur les progrès de la biochimie, par ARNE TISELIUS. Extrait de *Gazzetta chimica italiana*. Vol. LXXXIV. Roma, 1954; 1 fasc. 21 cm.

Some applications of the separation of large molecules and colloidal particles, by ARNE TISELIUS. Extrait de *Journal of chemical Society*, 1954; 1 fasc. 25,5 cm.

Arkiv för Kemi. Band 3, Nr 39, 1951 : *The homogeneity of a reported peptide fraction*, by GORDON FELS and ARNE TISELIUS. Band 4, Nr 10, 1952 : *Elution and displacement analysis procedures with special reference to chromatography on carbon*, by L. HAGDAHL, R. J. P. WILLIAMS, and ARNE TISELIUS. Band 7, Nr 1, 1954 : *Some further studies of chromatographie methods with particular reference to carbon adsorbents*, by R. J. P. WILLIAMS, L. HAGDAHL, ARNE TISELIUS. Band 7, Nr 49, 1954 : *Chromatography of proteins on calcium phosphate columns*, by ARNE TISELIUS. Stockholm, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB ; London, H. K. Lewis ; Paris, Librairie C. Klincksieck; 4 fasc. 24 cm.

Zone electrophoresis in filter paper and other media, by ARNE TISELIUS. Reprinted from the *Faraday Society. Discussion*, 1953, n° 13. Uppsala Universitet, 1952; 1 fasc. 24,5 cm.

The separation of Small Amounts of Aromatic amino acids, by DAVID A. HALL and ARNE TISELIUS. Reprinted from *Acta Chemica Scandinavica* 5, 1951 ; 1 fasc. 24 cm.

Les crapauds, les grenouilles et quelques grands problèmes biologiques, par JEAN ROSTAND, in *L'avenir de la Science*, Paris, Gallimard, 1955; 1 vol. 20 cm (présenté par M. M. Caullery).

Mécanique ondulatoire et cinétique chimique. Réunion d'études et de mises au point tenues sous la présidence de LOUIS DE BROGLIE, par MICHEL MAGAT, GUY PANNETIER, RAYMOND DAUDEL et ODILON CHALVET, RENÉ AUDUBERT, BERNARD PULLMANN, JACQUES BÉNARD, JEAN-JACQUES TRILLAT, ILÉA PRIGOGÈNE, MOÏSE HAÏSSINSKY, CHARLES PRÉVOST, PAUL RUMPF. Paris, Éditions de la *Revue d'optique théorique et instrumentale*, 1955; 1 vol. 24 cm.

Promesse de l'atome, édité par les Services américains d'information. Paris, 1955; 1 fasc. 31 cm.

La electricidad alma mater universal. Fenomenos cosmologicos y biopsicologicos Tomo I. *La electricidad en los fenomenos bio y psicologicos*. II. Parte, par ALICE LARDÉ DE VENTURINO. Barcelone, Editorial Cervantes, 1954; 2 vol. 22 cm.

Maladie des yeux, par Tz. P. NECHITZ et A. MARKOVITZ. Belgrade, 1954; 1 vol. 24 cm. (en langue yougoslave).

Montagnes. La vie aux hautes altitudes, par HENRI GAUSSEN et PAUL BARRUEL. Paris, Horizons de France, 1955; 1 vol. 29,5 cm (présenté par M. R. Heim).

Annales de paléontologie. Observations sur les Coccolithophoridès actuels et fossiles en microscopie ordinaire et électronique, par GEORGES DEFLANDRE et CHARLES FERT. Extrait des *Annales de paléontologie*. T. XL, 1954; Paris, Masson ; 1 fasc. 28 cm (présenté par M. G. Dupouy).

Les journées scientifiques du Centre national de coordination des études et recherches sur la nutrition et l'alimentation. VII. *Le lait stérilisé*, mai juin, juillet 1954. Extrait des *Annales de la nutrition et de l'alimentation*, 1955. Vol. IX, fasc. 2. Paris Centre national de la recherche scientifique, 1955; 1 fasc. 23,5 cm (présenté par M. M. Lemoigne).

Ministère de l'agriculture. Jardin botanique de l'État. *Flore générale de Belgique*, publiée sous la direction de WALTER ROBYNS. *Spermatophytes*. Vol. II, fasc. 1, par ANDRÉ LAWALRÉE. Bruxelles, 1955; 1 fasc. 25 cm.

Mémoires pour servir à l'histoire des Insectes, par M. DE RÉAUMUR. Tome VII, deuxième partie. *Histoire des Scarabés*. Introduction de MAURICE CAULLERY. Mise en ordre et notes par PIERRE LESNE et FRANÇOIS PICARD. Paris, Paul Lechevalier, 1955; 1 vol. 28,5 cm.

Encyclopédie biologique. XLVII. *Flore de l'Afrique du Nord*, par RENÉ MAIRE. Vol. VIII. Paris, Paul Lechevalier, 1955; 1 vol. 25 cm (présenté par M. R. Heim).

National physical laboratory. *Engineering Dimension Metrology*. Proceedings of a symposium held at the national physical laboratory on october 21, 22, 23 et 24, 1953. Vol. I et II. London, Her Majesty's stationery office, 1955; 2 fasc. 26 cm.

Polish Academy of sciences. Quarterly Review of *publications*. N° 1. Warsaw, 1955; 1 fasc. 24 cm.

Tomorrow's fossiles many rare animals face extinction as civilization expands. Paintings for life by WALTER FERGUSON ; 4 feuilles 36 cm. s. l. n-d.



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 9 MAI 1955.

PRÉSIDENCE DE M. Louis FAGE.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** annonce le décès, survenu à Paris, le 2 mai, de M. **Albert Michel-Lévy**, Membre de la Section de Géologie. Il invite l'Académie à se recueillir en silence pendant quelques instants, en signe de deuil, et donne ensuite la parole à M. **Charles Jacob** pour la lecture de la Notice nécrologique.

Notice nécrologique sur Albert Michel-Lévy (1877-1955),
Membre de la Section de Géologie,

par M. **Charles Jacob**.

A travers deux guerres l'existence de notre très regretté Confrère **Albert Michel-Lévy** a connu de telles tribulations que, pour en suivre la trame, une allusion rapide aux ascendants ne sera point inutile.

Vers le début du XIXe siècle vivait à Strasbourg une famille israélite, dont les parents avaient un petit commerce de draperie. Ils eurent neuf enfants, parmi lesquels un garçon Michel, très doué, qui, dès l'âge de 15 ans, s'efforça, en donnant des répétitions, d'aider les siens et aussi de s'acquérir une situation, mais laquelle ? De tendances littéraires, linguistiques et philosophiques, il pouvait songer à l'École normale. En fait, ce fut vers la médecine qu'il se dirigea et plus exactement vers ses services militaires où il eut l'heureuse fortune d'attirer l'attention d'un des vôtres, le baron Dominique Larrey. Ce Lévy, Michel (1809-1872) fit campagne en Morée, en Belgique, en Algérie, en Crimée, accompagnant les troupes au combat et s'acquérant des grades progressifs jusqu'au plus élevé, celui d'Inspecteur général. Finalement il lui arriva de diriger l'hôpital de perfectionnement du Val-de-Grâce, de collaborer à la création à Strasbourg de l'École du Service de santé militaire, etc. Sur ce créateur, qui fut aussi un professeur et un écrivain, on peut relire avec intérêt un

Éloge prononcé à l'Académie de médecine le 13 décembre 1892 par le Secrétaire perpétuel d'alors, Jules Bergeron.

Des enfants de Lévy, Michel, vous avez pu connaître directement son fils Auguste Michel-Lévy (1844-1911), grande figure pour laquelle on dispose des Notices écrites par Louis de Launay et Alfred Lacroix. Inspecteur général des mines, Directeur du Service de la Carte géologique de France, Professeur au Collège de France, nous rencontrons en lui un des fondateurs de la géologie et surtout de la pétrographie modernes. Il avait épousé M[lle] Henriette Saint-Paul, d'origine provençale, qui, de son côté, pouvait elle aussi compter de bons serviteurs de notre pays.

Ce qui vient d'être dit peut permettre déjà de soupçonner dans quelle ambiance favorable s'est développée la jeunesse d'Albert Michel-Lévy, né à Autun le 3 juillet 1877. Pour une carrière, il se dirigea d'abord vers l'Institut agronomique, puis l'École forestière de Nancy, où il fut le camarade de notre Confrère Philibert Guinier. A vrai dire, dans les Eaux et Forêts, il n'exerça que très peu de temps, bien que par la suite il continua à y figurer hors-cadres, jusqu'au grade de Conservateur en 1932.

La science veillait : en 1901, Michel-Lévy pénètre au Collège de France, sous les auspices de Ferdinand Fouqué. Formé déjà par son père aux travaux sur le terrain, il ne tarde guère à exercer ses efforts à l'étude des vieux massifs du sol français, en débutant par le Morvan, dont il entreprend une révision détaillée. Dans le Sud de celui-ci, il découvre des schistes à Clyménies et à Goniatites, d'âge fammenien, c'est-à-dire dévonien supérieur. Pour les terrains carbonifères, il en précise les termes, aussi bien que les dispositions structurales avec les granites qui s'y mêlent. L'ensemble de ces premières explorations lui fournit la matière d'une thèse de doctorat soutenue en 1908 à la Sorbonne, où il fut appelé à enseigner la Pétrographie en 1913, en remplacement de Louis Gentil, pour y devenir plus tard, en 1936, Professeur à titre personnel.

Entre temps, il continue à s'occuper des vieux socles français. Il va dans les Vosges, dans le Lyonnais, les Maures et l'Estérel. Pour choisir parmi ses trouvailles, voici l'une des plus intéressantes : au Nord-Est de la Montagne Noire, dans les Monts de Lacaune, à la base de formations cambriennes bien datées par Marcel Thoral, il découvre des poudingues écrasés qui reposent sur un granite, celui-ci donc d'âge authentiquement antécambrien.

Mais, durant ces suites au travail sur le Morvan, est atteinte et même dépassée la guerre de 1914-1918. Albert Michel-Lévy s'y distingue par de très beaux services militaires. Capitaine de chasseurs à pied, puis Chef de Bataillon, il est blessé grièvement à deux reprises. Finalement affecté à l'État-Major de l'Armée, il est Chevalier de la Légion d'honneur pour faits de guerre, sans préjudice de plusieurs décorations étrangères (Grande-

Bretagne, Russie, Belgique et Roumanie). Dans la Légion d'honneur, il sera Officier en 1920, et Commandeur en 1946.

Revenu aux occupations de temps de paix dans la période dite d'entre-deux-guerres, s'ouvre pour lui, indépendamment de la continuation des travaux antérieurs, une seconde catégorie de recherches, assez imprévue : il la doit à sa maîtrise consommée dans l'emploi de l'outil merveilleux qu'est le microscope polarisant. Ainsi vient vers lui un Ingénieur général des poudres, Henri Muraour, pour l'étude des explosifs nitrés dont certains, avec des fibres de cellulose encore conservées, étaient connus pour présenter des indices de biréfringence. Michel-Lévy et Muraour précisent ceux-ci, les étendent aux poudres colloïdales et en profitent pour suivre l'évolution des explosifs et de leurs altérations. Voilà déjà de grands résultats d'une portée pratique. L'intérêt scientifique est néanmoins encore plus notable avec ce qui va suivre concernant toute une série de tentatives expérimentales nouvelles, qu'ils rapportent à une branche de recherches, qu'ils appellent la *Micropyrotechnie*.

Au lieu des procédés dangereux de la pyrotechnie classique, manipulant des quantités notables de produits, ils opèrent avec des masses beaucoup plus petites, de l'ordre de fractions de milligramme, et observent ce qui se passe sur la platine d'un microscope, en s'aidant de la photographie. Les premières expériences sont entreprises avec des cristaux infimes d'Azoture de Plomb. D'abord, un seul cristal étant en jeu, nos deux chercheurs observent, autour d'une zone circulaire avec des gouttelettes parfaitement rondes, le départ de rayons divergents, de petites flèches de plomb, de plus en plus longues vers l'extérieur. L'explosion s'accompagne de fortes luminosités attribuées à l'onde de choc. Puis, opérant avec plusieurs cristaux explosant avec une quasi-simultanéité, ils obtiennent de très jolies figures. Allant plus loin, s'il s'agit bien d'ondes de choc, celles-ci doivent dépendre de la densité du milieu environnant et les chaleurs spécifiques être plus fortes dans des gaz lourds comme l'Argon que dans des gaz légers comme l'Hélium ou l'Hydrogène. C'est bien ce qu'illustre la comparaison de photographies obtenues dans des atmosphères variées. Est-ce tout ? Non, mais il nous faut abréger. Mentionnons cependant la durée très brève des luminosités d'explosion, de l'ordre du millionième de seconde et qui se mesure avec l'emploi d'un disque tournant. Quant aux températures, peut-être de l'ordre de 15 000 à 20 000°, il faut des méthodes spectroscopiques pour en avoir une idée, tâche qui exige le concours d'un physicien averti, Étienne Vassy. Nous voilà bien loin de la seule science des explosifs.

Il est enfin pour Michel-Lévy un nouveau et troisième domaine de recherches plus ou moins en relation avec le précédent. Peut-on utiliser

les explosifs, avec les températures et les pressions qu'ils permettent d'obtenir, pour réaliser la synthèse artificielle de minéraux naturels et même pour réaliser la reproduction des roches cristallines ? A cet effet Michel-Lévy combine une bombe en acier, doublée intérieurement de gaines métalliques diverses, étanches aux gaz sous pression fournis par un explosif. La bombe elle-même peut être placée dans un four électrique permettant un recuit de plusieurs jours. Enfin, comme les cristallisations obtenues restent de dimensions infimes, pour déterminer la nature des minéraux il faut recourir aux diagrammes de diffraction des rayons X A cet effet, Michel-Lévy s'est associé son jeune collègue de la Sorbonne, Jean Wyart. Ainsi, dans leurs expériences communes, se décèle tout un premier cortège de minéraux : Zincite, Willémenite, Magnétite, Graphite, etc.

Hélas, interrompant ces captivantes recherches, éclate la seconde guerre mondiale, puis surviennent la sinistre débâcle de 1940 et ses conséquences qui vont être particulièrement cruelles pour Albert Michel-Lévy et sa famille. Il est atteint par les mesures concernant les Juifs et suspendu de ses fonctions d'enseignement. Cette mesure est tellement inique, étant donnés ses mérites personnels et ses ascendances, que des protestations ne pouvaient manquer de s'élever : les plus autorisées émanèrent du Doyen de la Faculté des Sciences de Paris, M. Charles Maurain, et de quelques autres. Allant jusqu'au Conseil d'État, elles aboutirent à un décret, signé le 31 janvier 1942 par le Chef de l'État et relevant l'interdiction. Toutefois, par précaution, Michel-Lévy obtint de rester en zone libre, dans le ressort de l'Université de Toulouse, et se dissimula, notamment à Bagnères-de-Bigorre. Autre conséquence, celle-là irréparable! Notre collègue n'avait qu'un fils, Roger, qui fut fait prisonnier en 1940, puis libéré comme Inspecteur des Forêts à Besançon. Mais, mêlé à la résistance, il fut pris par les Allemands, torturé et fusillé en février 1944.

Tant bien que mal, pour réagir, le père continua de travailler. A ce moment-là se poursuivaient au ralenti dans les Petites Pyrénées les recherches amorcées par la découverte en 1939 du gaz naturel de Saint-Marcet. De nouveaux sondages, notamment aux environs de Gensac, ramenèrent des échantillons de roches éruptives qu'étudia Michel-Lévy. Elles lui permirent d'y voir la manifestation de coulées et de projections volcaniques tout à fait insoupçonnées jusque-là dans le Crétacé supérieur du Bassin d'Aquitaine. Rentré à Paris en 1946, il y reprit avec Jean Wyart, puis avec sa quatrième fille, Mireille, aujourd'hui M[me] Léon Christophe, les essais de reproduction des minéraux des roches. Les dispositifs initiaux sont un peu changés, avec de moindres pressions et températures, l'eau restant maintenue. Ces recherches qui continuent apportent déjà des données très intéressantes concernant l'obtention des éléments minéralogiques tant des roches éruptives que des schistes cristallins.

Malheureusement, son âge avançant, sa santé était gravement compromise : vers la fin de 1946, il dut demander une retraite anticipée et, petit à petit, se résigner à rester dans son domicile, 26, rue Spontini, entouré des soins particulièrement dévoués de son entourage. Finalement la mort est survenue le 2 mai dernier et, suivant sa volonté formelle, ses obsèques n'ont été suivies que par les siens.

Le 22 janvier 1945, vous l'aviez admis parmi nous, lui causant ainsi une des grandes joies de sa vie. Aujourd'hui, certains du souvenir durable que lui vaudront ses travaux, nous adressons à Mme Albert Michel-Lévy et à sa famille l'hommage de notre respectueuse sympathie.

Notice nécrologique sur ÉMILE MARCHAL (1871-1954), *Correspondant pour la Section d'Économie rurale*, par M. **ROGER HEIM**.

Né le 10 avril 1871 dans le Limbourg belge, à Maeseyck, **ÉMILE MARCHAL** était le fils du bryologue Élie Marchal qui fut conservateur du Jardin botanique de Bruxelles. Sorti de l'Institut agricole de Gembloux en 1891, il compléta ses connaissances de botanique auprès de Léo Errera à l'Institut de Botanique de l'Université de Bruxelles, et du Professeur Émile Laurent, bien connu pour ses travaux sur la fixation de l'azote par les Légumineuses. Émile Marchal attira bien vite l'attention de ce dernier, qui l'attacha à son laboratoire comme assistant. Marchal devait succéder à son maître comme titulaire de la chaire de Botanique de l'Institut agricole de Gembloux, quand Laurent eût succombé inopinément, au cours d'une mission au Congo belge, en 1904. Émile Marchal poursuivra une longue carrière dans le professorat, accédant à l'Éméritat en 1941. Directeur de la Station de phytopathologie de l'État à Gembloux depuis sa fondation en 1913, il devait assurer le Rectorat de l'Institut agronomique de 1925 à 1928. A plusieurs reprises lauréat de l'Académie royale de Belgique, il était membre de cette Académie en 1919, président en 1930, et correspondant de notre Académie des Sciences au titre de la section d'Économie rurale en 1933. L'année suivante, la Faculté des Sciences de l'Université de Bruxelles lui décernait le titre de docteur *honoris causa*. Il était grand officier de l'ordre de Léopold.

C'est sous la direction d'Émile Laurent que Marchal réalisa son premier travail de quelque importance sur l'assimilation de l'azote ammoniacal et de l'azote nitrique par les plantes supérieures, publication faite en collaboration avec Laurent et Carpiaux, et qui suivait une première Note, signée de Marchal seul, sur la production de l'ammoniaque dans le sol sous l'effet des microbes. Cette dernière publication établissait que le phénomène

est indépendant de la nitrification et se montre lié à l'action de plusieurs espèces bactériennes. Mais la lecture des travaux de Strasburger devait bientôt aiguiller l'attention de Marchal vers la cytologie. Vite passionné par cette science, il se rendit en Allemagne afin d'acquérir la pratique des techniques nouvelles et se familiariser avec les travaux que plusieurs botanistes allemands venaient de réaliser à ce propos. A son retour, il se livra à l'étude caryologique des Muscinées dans laquelle son père lui apporta sa collaboration. Il en résulta une suite de plusieurs Mémoires présentés à l'Académie royale des Sciences de Bruxelles, qui devaient apporter à son auteur une notoriété indiscutée. Dans ces études, Marchal montra la possibilité d'augmenter expérimentalement le nombre de chromosomes d'une espèce de mousse et, en doublant ou triplant ce nombre, d'obtenir ainsi de véritables espèces nouvelles. Mais, en même temps, il établissait que l'augmentation trop considérable de ces chiffres aboutissait à la stérilité. Ces résultats apportaient à la science l'acquisition de faits nouveaux qui eurent à l'époque une grande répercussion et qui devaient par la suite se poursuivre par les contributions de nombreux auteurs, et leurs applications pratiques. Ils ouvraient à Émile Marchal les portes de l'Académie royale des Sciences de Bruxelles, et suscitaient l'intérêt de l'Académie des Sciences qui lui décernait le prix Desmazières. En vérité, ce travail fondamental a été le point de départ de théories sur l'hérédité qui ont conduit à tout un nouveau et fécond chapitre de la génétique expérimentale.

Par suite, Marchal étudia la caryologie des plantes supérieures, précisant le nombre de chromosomes d'un certain nombre de phanérogames, notamment de nombreuses espèces de la famille des Campanulacées. Il devait enfin réaliser une synthèse des connaissances acquises à cette époque sur les chromosomes dans le monde végétal et exposer ses vues personnelles à ce propos.

Son œuvre de physiologiste ne constitue qu'une partie de l'activité multiforme qu'il a manifestée au long de sa carrière.

Créateur de la Station de phytopathologie de Gembloux, il a publié diverses études sur les maladies des plantes, notamment sur la brûlure du lin, sur les Erysiphacées, sur les pourritures des poires et des pommes au cours de leur conservation. Son enseignement comme phytopathologiste lui attira de nombreux élèves, séduits par le talent didactique, la clarté des exposés, la simplicité et l'élégance de la langue en laquelle il s'exprimait. L'homme suscitait d'ailleurs la plus grande sympathie. La douceur de son caractère, son extrême bienveillance, une simplicité toute naturelle, une grande modestie lui faisaient fuir toutes les manifestations visant à l'honorer. Ce n'est que par une adroite diplomatie qu'il fut possible de lui faire accepter, à l'occasion de son élévation à l'Éméritat, une manifestation intime de reconnaissance et d'amitié qu'avaient organisée ses

collègues et anciens élèves, au cours de laquelle lui fut remis son portrait, par le peintre Jean Laudy, dont la notoriété était grande en Belgique.

Il entourait son vieux père, Élie Marchal, d'une tendre affection, se préoccupant de ménager à sa vieillesse tout souci, et ne manquant jamais de le mettre au courant de ses préoccupations scientifiques.

Émile Marchal a également publié deux importants traités : *Éléments de pathologie végétale appliquée à l'agronomie et à la sylviculture*, publié en 1925 et, l'année suivante, *Éléments de physiologie végétale*. Plusieurs éditions de ces ouvrages ont vu le jour. L'un et l'autre faisaient état de nombreuses acquisitions dues au savant professeur de Gembloux et à ses élèves.

Promoteur des réformes dans l'enseignement supérieur agronomique en Belgique, la personnalité d'Émile Marchal a suscité dans son pays beaucoup d'admiration et de respect. En France, où sa notoriété était assurée surtout par la découverte de la diploïdie à laquelle son nom est définitivement attaché, son œuvre était particulièrement estimée. Décédé à Bruxelles le 17 novembre 1954, à 83 ans, il laisse le souvenir d'un homme de bien, d'un enseigneur exceptionnel et d'un savant modeste dont le nom reste attaché à une acquisition importante de la biologie expérimentale.

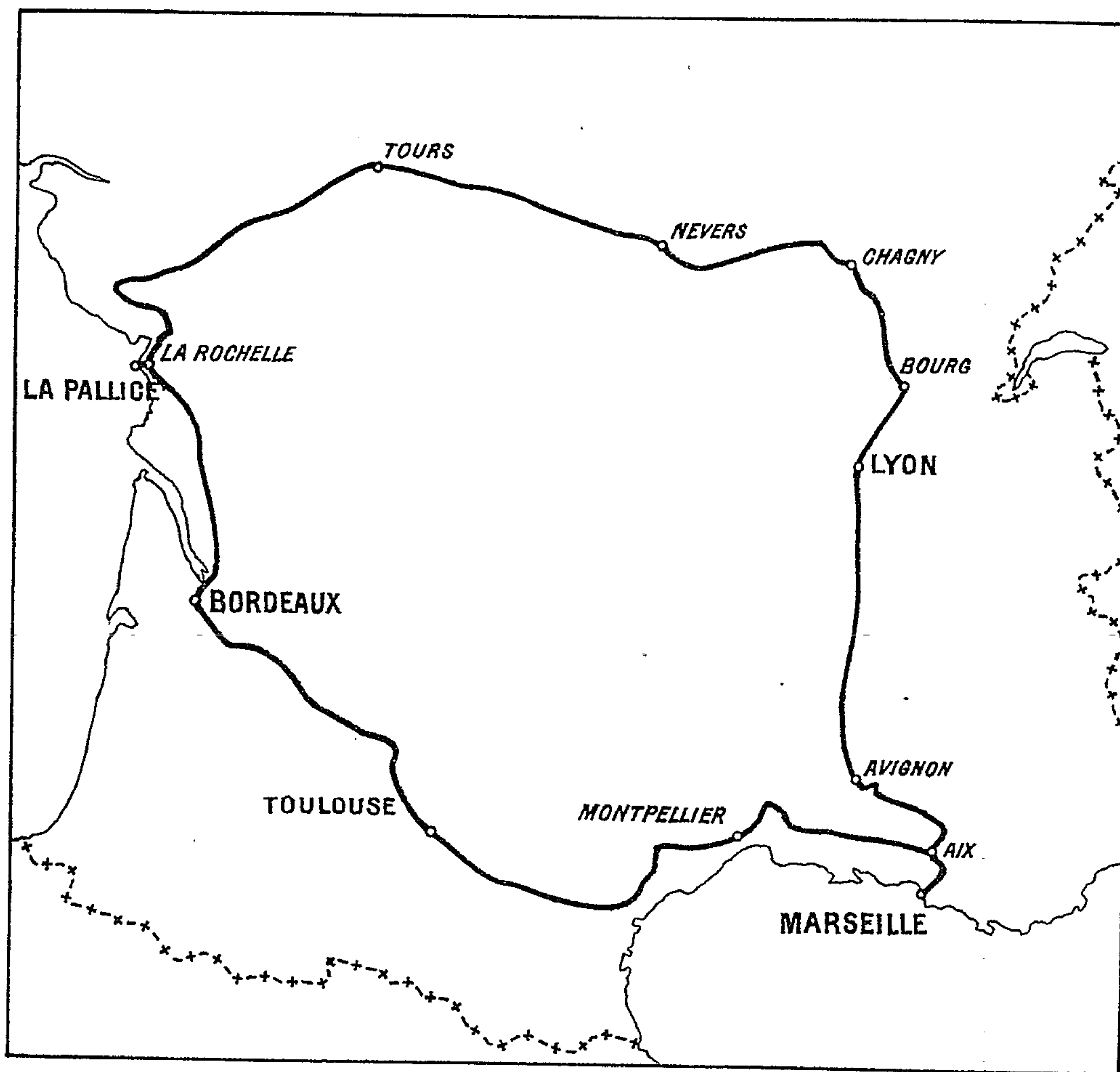
GÉODÉSIE. — *Essai d'application du calcul de différences de potentiel de la pesanteur entre la Méditerranée et l'Océan Atlantique.* Note de MM. **Pierre Lejay** et **Loïc Cahierre**.

A la suite de nombreux travaux relatifs à la manière de tenir compte des valeurs de l'accélération de la pesanteur dans les opérations de nivellement de précision, l'Association Internationale de Géodésie, dans son Assemblée Générale de Rome (septembre 1954) a décidé, se ralliant au point de vue des géodésiens français, que pour tous les problèmes scientifiques les altitudes seraient exprimées au moyen des potentiels de la pesanteur, calculés à l'aide des valeurs vraies de g, cette façon de les définir étant seule univoque et susceptible d'une application universelle.

Un premier essai d'utilisation de ce procédé a été entrepris à l'Institut Géographique National en vue d'évaluer la différence entre les potentiels de la pesanteur en deux stations situées, l'une sur la Méditerranée, l'autre sur l'Océan Atlantique, d'où l'on peut déduire la différence entre les niveaux moyens de ces deux mers.

La première station choisie a été Marseille, où se trouve le marégraphe qui a servi à définir le zéro du réseau de Nivellement général de la France. La seconde a été La Pallice, où se trouve un médimarémètre qui fonctionne depuis une époque voisine de la date de mise en service du marégraphe de Marseille.

Pour faire ce calcul de différence de potentiel, on a remplacé l'intégrale $\int g\,dh$ par une somme d'éléments finis $\Sigma g\,\Delta h$, dans laquelle Δh est la différence de niveau brute entre deux repères de nivellement consécutifs le long de l'itinéraire suivi, et g la valeur moyenne de l'accélération de la pesanteur sur le segment compris entre ces deux repères; cette valeur moyenne a été prise égale à la moyenne des valeurs de g aux deux extrémités du segment (approximation légitime étant donné la longueur normale d'un segment : 600 à 700 m).



Les valeurs de Δh ont été prises telles qu'elles figurent dans les registres de calcul du réseau du Nivellement général de la France (opérations effectuées entre 1884 et 1890).

Pour calculer la valeur de g sur chaque repère, on a utilisé la Carte gravimétrique de France, sur laquelle on a tracé l'itinéraire suivi. On a pu ainsi remonter de la valeur normale de g sur l'ellipsoïde de référence,

lue dans une table, à la valeur qui aurait été observée à chaque repère, en tenant compte :

— de la correction de Bouguer, calculée d'après l'altitude du repère;

— de l'anomalie de Bouguer, lue sur la carte.

Ce mode de calcul laisse subsister deux erreurs :

1° On néglige les corrections topographiques; sur l'itinéraire choisi elles resteront faibles (de l'ordre de 1 mgal), et en gros leur influence s'annulera, puisqu'il n'y a aucune raison de supposer qu'elles seront plus fortes à la montée qu'à la descente ou inversement;

2° Les anomalies de Bouguer introduites dans le calcul sont interpolées et peuvent différer des anomalies réelles. L'écart est en général inférieur au milligal. Des erreurs exceptionnelles de plusieurs milligals, portant sur des dénivellations faibles, seront aussi sans importance (10 mgal pour 100 m de différence de niveau entraîneraient une erreur de 1 mm sur le résultat final). Des erreurs de cet ordre ne se trouveraient sans doute pas sur le parcours adopté; des erreurs inférieures entrent dans la catégorie des erreurs accidentelles et se compenseront.

On a ensuite effectué les produits $g\,\Delta h$ et on les a additionnés algébriquement. On a opéré le long de deux itinéraires :

1° Marseille, Aix, Montpellier, Toulouse, Bordeaux, La Rochelle, La Pallice;

2° Marseille, Aix, Avignon, Lyon, Bourg, Chagny, Nevers, Tours, La Rochelle, La Pallice.

Ces deux itinéraires forment un circuit fermé entre Aix et La Rochelle. L'erreur de fermeture des différences de niveau brutes sur ce circuit est de 0,0715 m.

L'erreur de fermeture des différences de potentiel sur le même circuit est 23 155,5, les valeurs de g ayant été exprimées en milligals et celles de Δh en mètres. Si on divise cette erreur de fermeture par une valeur moyenne de g, on obtient 0,0236 m. Cet écart de fermeture est dû aux erreurs opératoires (et éventuellement, pour une faible part, aux erreurs qui subsistent dans le calcul de g observé et qu'on a étudiées plus haut). Le reste de l'erreur de fermeture ancienne, soit : 0,0715 m — 0,0236 m = 0,0479 m, était dû à l'influence des valeurs de la pesanteur. *Le calcul des différences de potentiel a donc amélioré considérablement le résultat* (dans le cas présent il fait disparaître les deux tiers de l'erreur de fermeture).

Après répartition de l'erreur de fermeture restante (0,0236 m) entre les deux itinéraires suivis, on a calculé la différence d'altitude entre le zéro de Marseille et le niveau moyen de l'Océan à La Pallice pour l'époque à laquelle le zéro de Marseille a été adopté pour origine du réseau du NGF (1885); on a tenu compte du fait que le niveau moyen de la mer à La Pallice se situait alors à l'altitude officielle + 0,05 m.

En divisant la différence des potentiels par la valeur de g à La Pallice, on trouve entre les niveaux moyens des mers une différence d'altitude de + 0,12 m, valeur arrondie au centimètre, vu l'ordre de grandeur de la précision des médimarémètres; à ce degré de précision, la distance des surfaces de niveau à La Pallice et à Marseille est évidemment la même. Cette valeur a été calculée pour 1885. En tenant compte de la variation des niveaux moyens de la mer dans les deux ports depuis cette époque, on trouve pour la valeur actuelle : La Pallice-Marseille = + 0,30 m.

GÉOLOGIE. — *Réaction chimique à distance dans le solide en métallurgie et géologie.* Note (*) de M. **René Perrin.**

J'appelle réaction à distance dans le solide, les échanges chimiques qui se produisent entre deux corps, éloignés l'un de l'autre, par l'intermédiaire de diffusion de traces d'éléments dans les cristaux qui les séparent. Le développement des minéraux par métamorphisme rend nécessaire en géologie la conception de telles réactions, que j'ai déjà invoquées à différentes reprises sans leur donner un nom précis. Hans Ramberg écrit [1] : « Certains constituants manquent habituellement dans les parties de roches qui sont immédiatement au voisinage et leur apport doit s'effectuer d'une certaine distance, alors que d'autres éléments ou des composés moléculaires sont superflus et susceptibles de disparaître de l'emplacement où croît le nouveau minéral. »

Dans la « dédolomitisation » en front des marbres du Natal qui contiennent de gros blocs de granite, observée par Alexandre du Toit, le magnésium de la dolomie a traversé des dizaines de mètres de calcite pure pour venir former des silicates magnésiens avec la silice au contact du granite, et c'est par un processus semblable à plus grande échelle que j'ai expliqué le mécanisme de la migmatisation et de la granitisation [2]. Certaines expériences métallurgiques ainsi que, d'ailleurs, les réactions entre solides, en général, montrent la réalité de telles réactions à distance, quand on en approfondit le mécanisme, exemples :

1° Le recuit d'aciers durs vers 650°, en atmosphère humide, provoque la progression d'un front de décarburation très nettement visible sur cassure d'acier trempé, appelé parfois, de par son aspect, coup de soleil

---

(*) Séance du 2 mai 1955.

(1) Some constituants are usually lacking in the closets surroundings and must supplied from some distances, whereas other elements or molecular compounds are superflous and likely to disappear from the site of mineral growth (*The origin of metasomatic and metasomatic rock*, University of Chicago Press, 1952).

(2) R. Perrin, *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 1717.

par les praticiens; si l'on réfléchit au mécanisme, on constate que le carbone de la cémentite Fe_3C a diffusé en traces à travers le fer α décarburé pour réduire la vapeur d'eau : réaction $Fe_3C—H_2O$ à distance.

2° Dans l'oxydation du laiton à 350° par la vapeur, déjà citée par moi ([3]) et ([4]), effectuée par Ernest Ehlers, s'est propagé un front net d'oxydation, caractérisé par la précipitation de ZnO, très visible de par la différence de coloration entre la partie oxydée à aspect de cuivre rouge et le laiton resté intact; le Zn du laiton a en réalité réduit la vapeur d'eau à une distance qui a atteint 5 mm par l'intermédiaire de la diffusion de l'oxygène de H_2O dans les cristaux de cuivre pur déjà dézingués par la précipitation de ZnO. J'ai montré antérieurement ([2]) que la vitesse de diffusion du Zn pour se concentrer en ZnO, a été certainement très supérieure à celle qui résulterait de la loi de Fick, généralement adoptée.

Analysons le mécanisme de cette expérience :

Dans un cuivre à inclusions de ZnO, pris isolément, l'énergie partielle libre de l'oxygène est à l'équilibre la même dans le ZnO et le Cu. Mais, en présence de vapeur d'eau à 350° s'établit une cinétique; l'énergie libre de l'oxygène de la vapeur étant supérieure à celle de ZnO et inférieure à celle de Cu_2O, il n'y a pas oxydation du Cu, mais il y a diffusion de l'ion O dans le Cu et il s'établit ainsi dans celui-ci une énergie libre d'oxygène supérieure à celle qui résulterait du simple équilibre avec ZnO; sur le front de propagation, il y a ainsi gradient brusque d'énergie libre d'oxygène. Ce fait, joint à la présence de Zn, entraîne la continuation de la propagation et l'énergie dégagée est suffisante, et pour vaincre la résistance passive à la diffusion d'oxygène, et pour déformer intensément la capsule, du fait de l'augmentation de volume correspondante.

Par contre, dans l'oxydation de laiton faite par Dunn, à l'air à 725°, où se forme une couche continue de ZnO, le mécanisme est autre : c'est Zn qui diffuse dans ZnO et c'est l'énergie libre du Zn dans ZnO qui constitue en présence de l'oxygène de l'air le gradient de potentiel chimique, moteur de la diffusion. L'expérience montre que la vitesse de diffusion est beaucoup plus faible.

Revenons à la géologie : Dans une roche considérée isolément, les énergies libres partielles des divers corps, tels que Si, Al, Fe, Mg, K, Na, etc., doivent être les mêmes dans les divers cristaux, si l'équilibre est atteint. Un plagioclase en équilibre avec une orthose doit donc contenir des faibles quantités de K et l'orthose des traces de Na et Ca, etc. (les études précises montrent de plus en plus l'existence de telles traces dans tous les minéraux).

([3]) *C. R. du XIXe Congrès International de Géologie d'Alger*, Sect. VI, 1953, p. 43 à 56.

([4]) R. Perrin, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1388.

Ces diverses énergies libres partielles varient différemment pour chaque minéral en fonction de la température et de la pression. Une variation de celles-ci doit donc tendre à des réorganisations cristallines, au prix de diffusions dans le solide, notion qui est à la base de l'existence des différents faciès métamorphiques.

Mais l'observation montre qu'à cette réorganisation, que l'on peut qualifier de métamorphisme de pression et température, se superpose une cinétique de migrations à grande échelle, avec apport de certains corps, tels que les alcalins, départ d'autres, tels que Fe et Mg. Par assimilation à l'expérience Ehlers, on peut interpréter ainsi le mécanisme de phénomènes tels que la propagation d'un front de granitisation, en nous limitant arbitrairement au seul cas du K : l'énergie partielle libre de ce corps dans les cristaux du granite, tels que quartz ou autres, situés en amont du front, est supérieure à celle qui résulterait du seul équilibre avec l'orthose ou le microcline, car elle est conditionnée par l'énergie libre de K qui existe en profondeur, à la source des diffusions, au même titre que l'énergie libre de l'oxygène dans le cuivre est conditionnée par celle de la vapeur d'eau. Il y a ainsi sur le front de propagation un gradient brusque d'énergie libre de K qui constitue, en présence d'autres minéraux, le moteur chimique de sa diffusion. Réciproquement, au contact, dans la roche en aval, les énergies libres de Fe et Mg sont plus élevées que celles qui seraient en équilibre avec les énergies correspondantes des cristaux du granite, d'où migration de ces corps en sens inverse si les énergies partielles libres correspondantes de Fe et Mg dans des couches profondes sont inférieures. Il est probable, en outre, qu'intervient dans ces échanges l'inégale variation des énergies libres des différents corps dans les divers minéraux en fonction de la température et la pression, en une sorte d'effet Ludwig-Soret.

Par contre, dès qu'il y a formation d'une couche continue d'un nouveau minéral, le phénomène est autre et les vitesses de diffusion ne peuvent être comparées, comme le montrent les expériences Dunn et Ehlers que j'ai rappelées. Dans l'écorce, comme dans le cas du laiton, il faut qu'il y ait d'abord un amorçage de réaction, dû à ce que des terrains hors d'équilibre physicochimique entre eux sont portés à température suffisante pour ce faire, mais la réaction une fois amorcée se propage de par l'existence continuelle du gradient d'énergie libre. Elle s'arrête ou se ralentit au contact de certains terrains, tels que calcaires ou quartzites, fait d'observation, du fait de l'absence ou presque de minéraux susceptibles de réagir avec les substances diffusantes. Il n'y a plus de moteur (5).

J'ai tenu à énoncer cette théorie, ne fût-ce que pour susciter les objections ou réflexions d'autres auteurs sur ce problème des migrations dans

(5) R. Perrin, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1393.

la croûte terrestre, que Ramberg me qualifiait récemment, dans une lettre, de « *challenging* », autrement dit provoquant, migrations dont les travaux récents publiés dans divers pays montrent de plus en plus l'immense importance dans l'évolution de la lithosphère, y compris pour la formation de gîtes métalliques, comme je l'avais pressenti (6).

Il est possible, en outre, que cette notion de réactions à distance aide à des interprétations dans d'autres disciplines scientifiques.

M. **Gaston Julia** fait hommage à l'Académie de la deuxième édition entièrement refondue de son *Cours de Géométrie infinitésimale,* Troisième fascicule : *Géométrie infinitésimale*. Première partie : *Méthodes générales. Théorie des Courbes.*

M. **Charles Dufraisse** présente à l'Académie le Rapport annuel du **Comité National de Chimie**, dont il est le Président.

Les Ouvrages suivants sont adressés en hommage à l'Académie :

par M. **Waclaw Sierpinski** : 1° *Trojkaty Pitagorejskie ;* 2° *Arytmetyka teoretyczna*, qu'il vient de publier;

par M. **Jean Timmermans** : *Histoire de la Chimie* et une série de tirages à part de ses travaux de chimie.

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **Louis de Broglie** : Centre national de la recherche scientifique. Centre d'études mathématiques en vue des applications. A. Applications des Théories mathématiques. II. *La théorie des fonctions de Bessel exposée en vue de ses applications à la Physique Mathématique*, par Gérard Petiau.

ÉLECTIONS.

Par la majorité absolue des suffrages, M. **Georges Curasson** est élu Correspondant pour la Section d'Économie rurale, en remplacement de M. *André Donatien*, décédé.

---

(6) R. Perrin, *Extrapolation à la géologie de données métallurgiques* (*Annales des Mines*, septembre 1934).

PRÉSENTATIONS.

Dans la formation d'une liste de candidats à la Chaire de Zoologie (Vers et Crustacés) du Muséum National d'Histoire naturelle, pour la première ligne, M. *Max Vachon* obtient 48 suffrages contre 6 à M. *Marc André*.

Pour la seconde ligne, M. *Marc André* obtient 41 suffrages. Il y a 1 bulletin nul.

En conséquence, la liste présentée à M. le Ministre de l'Éducation Nationale comprendra :

En première ligne .... M. **Max Vachon**.

En seconde ligne .... M. **Marc André**.

DÉSIGNATIONS.

M. **Antoine Lacassagne** est désigné pour représenter l'Académie dans le Conseil d'administration de la **Fondation Curie**.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Mémorial des Sciences mathématiques. Fasc. CXXX. *Un aspect du calcul tensoriel*, par Henri Pailloux.

2° Les Maîtres de la Pensée scientifique. *Recherches physiologiques sur la vie et la mort*, par Xavier Bichat.

3° *On the estimation of long-wave effective radiation*, by Olov Lönnqvist. (Thèse, Uppsala).

4° *Jaundice in pregnancy. A clinical study*, by Leif Thorling (id.).

5° *The Effect of Stellate Ganglion Block on Cerebral Circulation in Cerebrovascular Accidents*, by Lars Lindén (id.).

6° *Upper limits of vascular plants on moutains in Southwestern Jämtland and adjacent parts of Härjedalen (Sweden) and Norway*, by Sven Kilander (id.).

GÉOMÉTRIE ALGÉBRIQUE. — *Nombres de Betti des intersections complètes de formes quadratiques.* Note de M. **Luc Gauthier**, présentée par M. René Garnier.

La détermination des nombres de Betti des intersections complètes de formes quadratiques peut être faite par application d'un raisonnement de S. Lefschetz, en calculant la caractéristique d'Euler-Poincaré. Le résultat obtenu est en accord avec certaines formules énumératives obtenues par L. Godeaux; il permet de vérifier une conjecture de A. Weil sur certaines propriétés arithmétiques des variétés biquadratiques.

1. Dans l'espace projectif complexe à n dimensions, considérons la variété $V = V^{2p}_{n-p}$, intersection complète de p formes quadratiques.

La variété V a ses irrégularités nulles en toutes dimensions. Il résulte d'un théorème de S. Lefschetz ([1]) que ses nombres de Betti valent, pour $i \neq n-p$:

$$(1)\qquad B_i = \begin{cases} 1 & \text{pour } i \text{ pair,} \\ 0 & \text{pour } i \text{ impair.} \end{cases}$$

Par définition de la caractéristique χ d'Euler-Poincaré, on aura

$$(2)\qquad B_{n-p} = \begin{cases} n-p+1-\chi & \text{pour } n-p \text{ impair,} \\ \chi - n - p & \text{pour } n-p \text{ pair.} \end{cases}$$

Le calcul de χ est donné par l'expression ([2]) :

$$(3)\qquad \chi = \frac{2^p}{(n-p)!}\,\frac{d^{n-p}}{dx^{n-p}}\left[\frac{(1+x)^{n+1}}{(1+2x)^p}\right]_{x=0}.$$

2. En dérivant $p-1$ fois le développement en série entière de $(1+2x)^{-1}$, on obtient pour χ l'expression

$$(4)\qquad \chi = 2^p \sum_{h=0}^{n-p} (-1)^h 2^h C_{n+1}^{n-p-h} C_{p-1+h}^{h}.$$

Lorsque $p = n$ la variété V se réduit à un groupe de 2^p points, et l'utilisation de (1), (2), (4) donne effectivement $\chi = B_0 = 2^p$.

Lorsque $p = n-1$ la variété V est une courbe d'ordre 2^p dont les nombres de Betti sont : $B_0 = 1$; $B_1 = 2g$; $B_2 = 1$; où g est le genre. L'utilisation de (1), (2), (4) donne

$$g = 1 + (p-2)\,2^{p-1}.$$

Ce résultat est en accord avec celui, obtenu géométriquement par un procédé récurrent par M. Lucien Godeaux ([3]).

([1]) Mémoire couronné, *Transactions of the American Mathematical Society*, 1921.

([2]) L'établissement de cette formule utilise des travaux de Künneth (*Math. Ann.*, 1923, p. 65; 1924, p. 125), de Wu Wen Tsun (*Actualités scient. et industr.*, 1952; notamment Chap. V) et des indications de M. René Thom.

([3]) *Bulletin de l'Académie Royale de Belgique*, 1944, p. 262.

Lorsque $p = n - 2$ la variété V est une surface régulière, dont les nombres de Betti sont : $B_0 = 1$, $B_1 = 0$, $B_2 = 2 + I$, $B_3 = 0$, $B_4 = 1$, où I est l'invariant de Zeuthen-Segre. Or, d'après le même mémoire de M. Lucien Godeaux, le genre arithmétique de V est

$$p_a = p_g = 2^{p-3}(p^2 - 5p + 8) - 1$$

et le système canonique de V est $|(p-3)H|$, H désignant les sections hyperplanes. Le genre linéaire est donc

$$p^{(1)} = (p-3)g + C_{p-3}^2 2^p - (p-4)$$

et, en utilisant la détermination précédente de g,

$$p^{(1)} = 1 + (p^2 - 6p + 9)2^p.$$

La relation classique $I + p^{(1)} = 12p_a + 9$, permet alors de calculer I, et par conséquent χ. On obtient

$$\chi = 2^{p-1}(p^2 - 3p + 6)$$

et ce résultat coïncide avec celui que l'on obtient en utilisant (1), (2) et (4).

3. Lorsque p est petit, il est plus commode de remplacer (4) par une expression équivalente obtenue en effectuant dans (3) le changement de variable : $x = (1/2)(u - 1)$. On obtient

$$\chi = (-1)^{n-p} \frac{1}{2} \sum_{k=0}^{p-1} C_{n+1}^k C_{n-1-k}^{p-1-k} + n + 1 - \frac{p}{2}. \tag{5}$$

Pour $p = 1$, la confrontation de (1), (2), (5) donne immédiatement les nombres de Betti classiques d'une forme quadratique.

Pour $p = 2$, la variété $V = V_{n-2}^4$ est une biquadratique, et l'utilisation de (1), (2), (5) donne immédiatement :

a. pour n impair :

$$B_{2k} = 1, \quad B_{2k+1} = 0 \quad (\text{où } 2k + 1 \neq n - 2), \quad B_{n-2} = n - 1;$$

b. pour n pair :

$$B_{2k+1} = 0, \quad B_{2k} = 1 \quad (\text{où } 2k \neq n - 2), \quad B_{n-2} = n + 2$$

et ce résultat confirme une conjecture de M. André Weil sur la fonction ζ associée à la variété V_{n-2}^4 sur un corps fini ([4]).

Pour $p = 3$, la variété V_{n-3}^8 base d'un réseau de formes quadratiques a, d'après (1), (2), (5) pour nombres de Betti :

a. pour n impair :

$$B_{2k+1} = 0, \quad B_{2k} = 1 \quad (\text{où } 2k \neq n - 3), \quad B_{n-3} = n^2 - n + 2;$$

([4]) *Amer. J. Math.*, 1954, p. 347.

b. pour n pair :

$$B_{2k}=1, \quad B_{2k+1}=0 \quad (\text{où } 2k+1 \neq n-3), \quad B_{n-3}=n^2-n-2$$

qu'il serait intéressant de comparer avec la structure de la fonction ζ associée au nombre de points de V^8_{n-3} sur un corps fini.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Constitution de la couche limite dans le cas d'une injection pariétale.* Note (*) de MM. **Edmond A. Brun** et **Jean Berger**, présentée par M. Joseph Pérès

1. Dans le cas d'un écoulement turbulent le long d'une plaque plane lisse, on sait que la loi logarithmique de distribution des vitesses.

$$(1) \qquad 1-\frac{u}{u_\infty}=\frac{1}{k}\sqrt{\frac{C_f}{2}}\log_e\frac{y}{\delta},$$

qui se déduit de la loi plus générale de Karman en supposant y petit devant δ, donne, en fait, une bonne représentation des résultats expérimentaux dans la région pleinement turbulente. Prandtl a montré que cette loi peut être obtenue en utilisant l'expression

$$(2) \qquad \tau=\rho l^2\left(\frac{du}{dy}\right)^2$$

à condition que la tension tangentielle τ soit considérée comme indépendante de l'ordonnée y et que la longueur de mélange l soit proportionnelle à y ($l=ky$).

2. Dans le cas où l'on utilise une paroi poreuse à travers laquelle du fluide est injecté dans la couche limite, le coefficient de frottement C_f est accru du fait que le fluide injecté a une composante de vitesse u nulle à la paroi et qu'il emprunte de l'énergie au fluide principal pour acquérir la vitesse u dans le plan d'ordonnée y [1].

Nous poserons que la tension tangentielle τ est la somme de deux termes : la tension de turbulence due aux fluctuations de vitesse et une « tension d'accélération » du fluide pariétal. Nous donnerons à la tension d'accélération une expression identique à celle de la tension de turbulence, en remplaçant toutefois la longueur de mélange l par la « longueur de pénétration » $\mathcal{L}$, de sorte que, dans le cas de l'injection pariétale,

$$(3) \qquad \tau=\rho l^2\left(\frac{du}{dy}\right)^2+\rho\mathcal{L}^2\left(\frac{du}{dy}\right)^2.$$

(*) Séance du 2 mai 1955.

[1] J. Berger, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 274.

Nous supposerons toujours $l = ky$ mais nous admettrons provisoirement que la longueur de pénétration $\mathcal{L}$ est indépendante de y; cette hypothèse se justifie approximativement en remarquant que la tension d'accélération est proportionnelle au nombre N de molécules qui traversent le plan d'ordonnée y, lui-même proportionnel au gradient de vitesse du/dy, et à ce gradient de vitesse du/dy.

Considérons le rapport $\eta = l/\mathcal{L} = ky/\mathcal{L}$ de la longueur de mélange à la longueur de pénétration. En supposant que la tension τ soit indépendante de y, l'équation (3) s'intègre pour donner (en remarquant que, pour $y = \delta$, $u = u_\infty$)

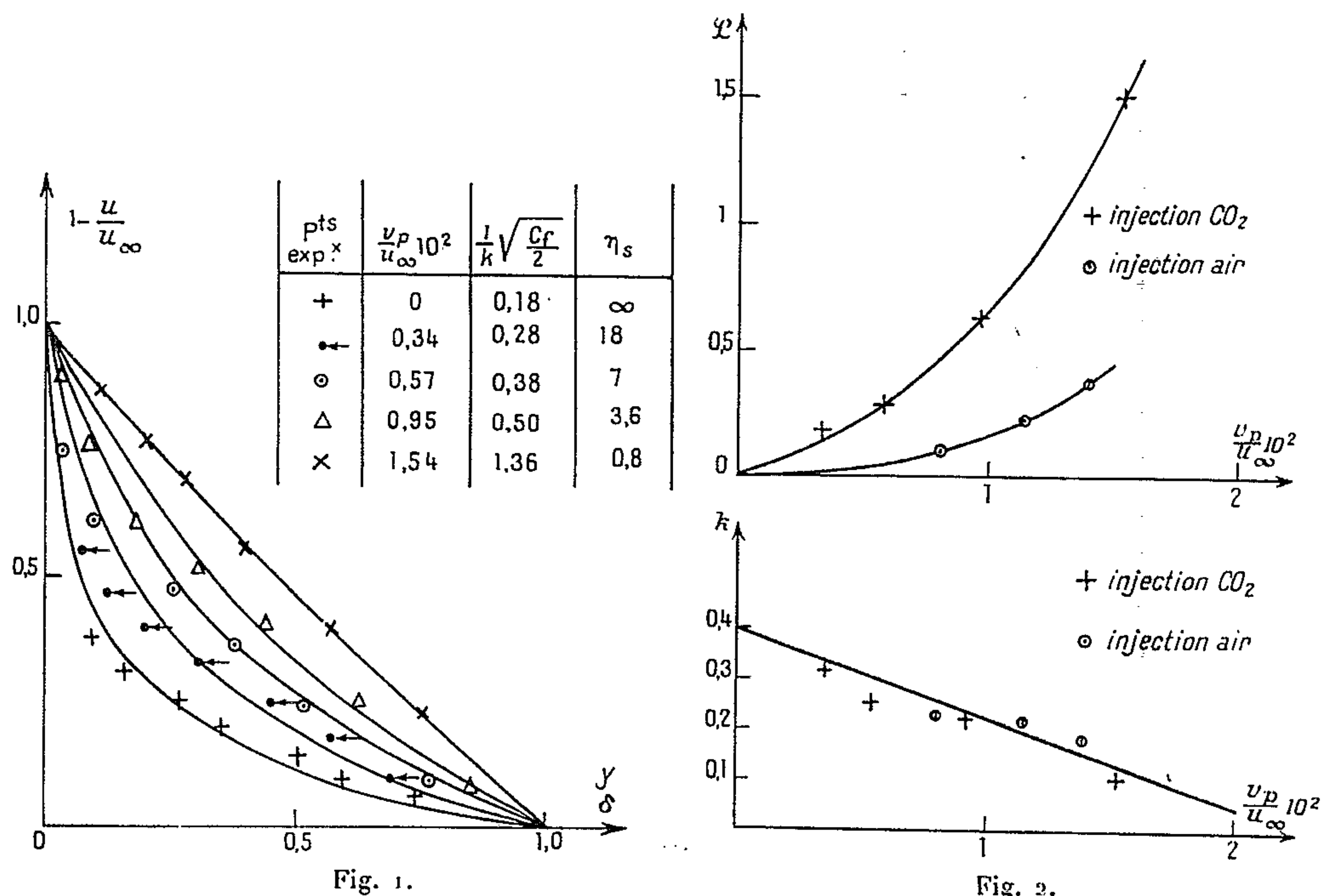
$$(4)\qquad 1 - \frac{u}{u_\infty} = \frac{1}{k}\sqrt{\frac{C_f}{2}}\left[\log_e\left(1+\sqrt{1+\frac{1}{\eta_\delta^2}}\right) - \log_e\left(\frac{y}{\delta}+\sqrt{\left(\frac{y}{\delta}\right)^2+\frac{1}{\eta_\delta^2}}\right)\right].$$

Cette relation se ramène à la loi logarithmique (1) quand la paroi est imperméable.

3. La condition $u = 0$ pour $y = 0$ entraîne

$$(5)\qquad 1 = \frac{1}{k}\sqrt{\frac{C_f}{2}}\log_e\left(\eta_\delta+\sqrt{1+\eta_\delta^2}\right).$$

Cette relation permet de relier k à $\mathcal{L}$ lorsque les valeurs de C_f et de δ sont expérimentalement déterminées.



pts exp.	$\frac{v_p}{u_\infty}10^2$	$\frac{1}{k}\sqrt{\frac{C_f}{2}}$	η_δ
+	0	0,18	∞
•←	0,34	0,28	18
⊙	0,57	0,38	7
△	0,95	0,50	3,6
×	1,54	1,36	0,8

Fig. 1. Fig. 2.

Il s'agit alors, pour chaque cas d'injection, de choisir la valeur de $\mathcal{L}$ qui permet d'adapter au mieux la loi (4) aux résultats expérimentaux; la figure 1

montre que l'écart croît lorsqu'on se rapproche de la paroi; cet écart pourrait évidemment être réduit en faisant varier la longueur $\mathcal{L}$ en fonction de y.

La figure 2 donne les valeurs qu'il faut attribuer à k et à $\mathcal{L}$, en fonction du rapport d'injection v_p/u_∞, pour obtenir cette coïncidence approchée. La variation de k est sensiblement linéaire et *indépendante de la nature du fluide injecté;* au contraire, $\mathcal{L}$ croît de manière considérable avec l'injection et *dépend de la nature du fluide injecté,* sa valeur augmentant, pour une même valeur de v_p/u_∞, quand on passe de l'hydrogène à l'air, puis au gaz carbonique.

Tous ces résultats s'interprètent aisément. En particulier, quand l'injection augmente, l'écoulement turbulent est de plus en plus perturbé et il paraît normal que le taux de variation de la longueur de mélange en fonction de l'ordonnée soit de moins en moins important.

Les considérations précédentes ne font pas intervenir de film laminaire : les jets élémentaires qui s'échappent des canaux de la plaque poreuse empêchent l'établissement d'un tel film dès que la vitesse de ces jets est suffisante (0,01 u_∞ à 0,05 u_∞ dans les expériences actuelles); ces jets se comportent ainsi comme les aspérités d'une plaque parfaitement rugueuse.

AÉROTHERMODYNAMIQUE. — *Dilution pulsatoire sur réacteur.* Note de M. **Jean Bertin**, présentée par M. Maurice Roy.

1. La présente Note a pour objet de signaler certains résultats intéressants en matière d'écoulements pulsatoires, obtenus au cours de recherches sur pulsoréacteurs effectuées à la Société Nationale d'Étude et Construction de Moteurs d'Aéronautique.

Vers 1950, l'application d'une dilution pulsatoire a permis d'obtenir d'importantes majorations de poussées, sur des pulsoréacteurs de dimensions variées et à fréquences comprises entre 40 et 200 c/s, l'apport du flux secondaire d'air de dilution étant réalisé en adaptant à l'extrémité de la tuyère du pulsoréacteur une capacité divergente vers l'aval, soit en prolongement jointif (*dilution* inverse, où l'air de dilution reflue dans la capacité par son ouverture aval), soit en entourant la tuyère d'éjection pour former à sa sortie une trompe (dilution *directe,* où l'air de dilution est entraîné dans la trompe.

2. L'expérience a mis en évidence que, dans la seconde variante finalement préférée, la dilution pulsatoire est intermittente et s'intercale entre les intervalles réguliers et discrets où le pulsoréacteur émet des bouffées de gaz chauds, animés d'une grande vitesse. L'expérience a aussi montré qu'une adaptation réciproque de la trompe et du pulsoréacteur est nécessaire pour que les bouffées successives et alternées de gaz chauds et d'air de dilution s'accordent bien avec la fréquence naturelle du pulsoréacteur.

3. Au point fixe, le doublement de la poussée a pu être obtenu avec des consommations spécifiques de 1,8 à 1,3 kg de carburant par kilogramme de poussée et par heure (contre 2,7 à 4 pour les pulsoréacteurs ordinaires.) Les mesures expérimentales conduisent à estimer que, selon les régimes utilisés, 50 à 80 % de l'énergie cinétique primaire du flux chaud se retrouvent sous cette forme d'énergie, à la sortie de la trompe de dilution dans l'ensemble des bouffées alternées.

On a rattaché ce résultat, beaucoup plus avantageux que dans le cas de trompes à flux permanents, au fait que les bouffées chaudes et froides alternées traversent la trompe en agissant principalement les unes sur les autres dans leurs régions terminales, donc plus par actions normales (et à la manière de pistons fluides) que par actions tangentielles et dissipatrices d'énergie.

La dilution pulsée de ce type apparaît comme un transformateur de quantité de mouvement à pertes relativement faibles d'énergie cinétique, procurant ainsi des augmentations notables de poussée en ne consommant qu'un débit relatif assez modéré d'air de dilution.

4. L'expérience a nettement montré que la majoration de poussée obtenue s'exerce effectivement sur la trompe elle-même, dont le convergent d'entrée et le divergent de sortie concourent chacun à la poussée supplémentaire obtenue. Pour le divergent, ce résultat est *opposé* à celui que l'on obtient avec une trompe à flux permanents.

Ce fait signalé a été établi par des mesures de pression instantanée à la paroi, et aussi par un montage en balance du divergent désolidarisé de son convergent d'amont. Dans le cas de la dilution inverse, la quasi totalité de la majoration de poussée obtenue est appliquée sur le divergent.

5. Les relevés de pression instantanée ci-dessus visés ont montré qu'une onde à front raide traversait la trompe à chaque cycle de fonctionnement. Sa célérité par rapport à la trompe (790 m/s pour la dilution inverse, 525 m/s pour la dilution directe) ne laissait aucun doute sur son caractère de quasi onde de choc. La célérité du front raide par rapport au milieu aval a paru, selon l'estimation faite des température et vitesse de ce milieu, surpasser la célérité locale du son.

Le fait nous a paru, d'abord, surprenant parce que le flux chaud était engendré dans des conditions qui, en écoulement permanent, ne pouvaient le rendre supersonique. Mais, l'explication en a été fournie à l'avance par les travaux d'E. Jouguet et par son analyse du comportement de deux écoulements consécutifs lorsqu'ils ne sont pas « compatibles » [1],

[1] E. Jouguet, *Les ondes de choc et de combustion*, Paris, O. Doin et fils, 1917, p. 316 à 320, *fig.* 80 et 81.

ce qui est précisément le cas de notre dilution directe à très forte hétérogénéité thermique.

En affectant respectivement les indices 1 et 2 au flux de gaz chauds et à l'air de dilution (a, célérité locale du son, liée à la température absolue T et à la composition chimique; V, vitesse par rapport à la trompe), l'analyse d'E. Jouguet conduit aux critères de choc suivants (sortes de « nombres de Mach relatifs ») :

— pour le flux de gaz (milieu amont) :

$$M_{1,2} = \frac{V_1 - V_2}{a_1};$$

— pour le flux d'air (milieu aval) :

$$M_{2,1} = \frac{V_1 - V_2}{a_2}.$$

On reconnaît ainsi que, pour T_1 de l'ordre de 1500 à 2000° K, T_2 de l'ordre de 300° K et V_2 faible ($\leqq$ 100 m/s), on peut avoir simultanément $M_{1,2} < 1$ et $M_{2,1} > 1$, donc production d'onde à front raide dans le milieu aval, sans que le flux chaud soit lui-même localement supersonique.

ASTROPHYSIQUE. — *La largeur équivalente des raies dans l'hypothèse d'un modèle Schuster-Schwarzschild.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Pecker** et **Henri van Regemorter**, transmise par M. André Danjon.

De nouvelles courbes de croissance sont construites sans faire les hypothèses implicites du calcul de Menzel.

A partir de l'expression exacte de la largeur équivalente d'une raie, valable quel que soit le modèle, il est possible d'établir une expression simple de cette largeur, dans le cas d'un modèle Schuster-Schwarzschild.

L'expression la plus générale de la largeur équivalente peut se mettre sous la forme

$$(1) \qquad W = \sqrt{\pi}\, b_{(\lambda)}\, \mu \int_0^{\infty} g(\tau\mu)\, \varphi(xa)\, \frac{dx}{d\tau}\, d\tau,$$

où les notations sont celles utilisées par Pecker [1].

Dans l'hypothèse Schuster-Schwarzschild, les atomes absorbants étant situés dans une couche superficielle d'épaisseur optique τ_0 infiniment petite, nous donnerons, comme Pecker [1], à x les valeurs suivantes :

$$x = \eta_0 \frac{\tau}{\mu} \quad \text{pour} \quad 0 < \tau < \tau_0, \qquad x = 0 \quad \text{pour} \quad \tau > \tau_0.$$

(*) Séance du 2 mai 1955.

[1] *Ann. Astrophysique*, 14, 1951, p. 115.

Pour $\tau = \tau_0$ on aura $x = \eta_0(\tau_0/\mu) = X_0/\mu$ avec les notations de Menzel [2].

La largeur équivalente aura pour expression en passant de la variable τ à la variable x,

$$W = \sqrt{\pi}\, b_{(\lambda)}\mu \int_0^{\frac{X_0}{\mu}} g(\tau\mu)\, \varphi(xa)\, dx.$$

Comme dans l'hypothèse Schuster-Schwarzschild, τ_0 est infiniment petit et parce que la variation de $g[\tau(x)\mu]$ avec x est petite, on peut écrire

$$(2) \qquad W = \sqrt{\pi}\, b_{(\lambda)}\mu g(0\mu) \int_0^{\frac{X_0}{\mu}} \varphi(xa)\, dx.$$

De même, dans le cas stellaire

$$(2') \qquad W = \sqrt{\pi}\, b_{(\lambda)}\, G(0) \int_0^{x_0} \varphi(xa)\, dx.$$

Si l'on se reporte à la définition de $\varphi(xa)\left(= 2/\sqrt{\pi}\right)\int_0^{\infty} H(a\nu)\, e^{-xH(a\nu)}\, d\nu$ en intervertissant les intégrations par rapport à x et par rapport à ν la formule (2) devient

$$(3) \qquad W = 2g(0\mu)\, b_{(\lambda)}\mu \int_0^{\infty}\left[1 - e^{-\frac{x_0}{\mu}H(a\nu)}\right] d\nu.$$

En quoi cette formule diffère-t-elle de la formule approchée donnée par Menzel ?

$$(4) \qquad W = 2\, b_{(\lambda)} \int_0^{\infty} \frac{d\nu}{1 + \left[\frac{x_0}{\mu}H(a\nu)\right]^{-1}}.$$

1° Les deux formules diffèrent par le facteur $\mu g(0\mu)$. En effet, Menzel admet implicitement une pure extinction, sans réémission et dans ce cas pour le Soleil on a bien

$$\mu g(\tau\mu) \rightarrow 1 \qquad \text{quand} \quad \tau \rightarrow 0.$$

Remarquons qu'il n'en est pas de même pour les étoiles : $G(0) \neq 1$ même sans réémission.

2° Les deux formules diffèrent par les expressions sous le signe somme, qui ne sont équivalentes qu'en première approximation. Pour les raies faibles :

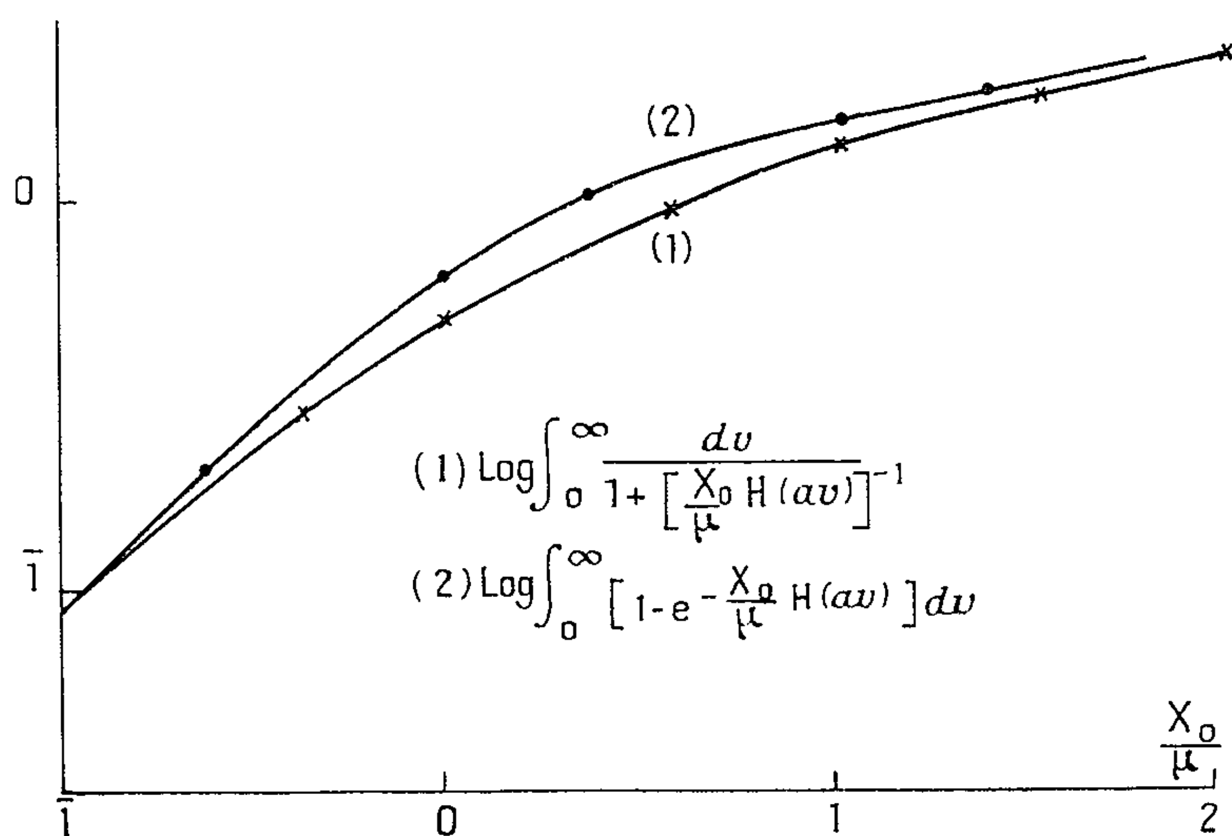
$$1 - e^{-\frac{x_0}{\mu}H(a\nu)} \approx \frac{1}{\frac{1}{2} + \left[\frac{x_0}{\mu}H(a\nu)\right]^{-1}} \neq \frac{1}{1 + \left[\frac{x_0}{\mu}H(a\nu)\right]^{-1}}$$

Pour les raies fortes : $1 = e^{-(X_0/\mu)H(a\nu)} \sim 1$ comme pour la formule de Menzel.

---

(2) *Ap. J.*, 84, 1936, p. 462.

En bref, l'approximation de Menzel conviendra pour les raies très faibles et pour les raies très fortes. La figure montre que les écarts ne sont pas grands et intéressent uniquement la région du palier de la courbe de croissance.



Les courbes de croissance correctes se déduiront donc de celles de Menzel, par une légère déformation et par la translation

$\text{Log}\,\mu g(o\mu)$ pour le Soleil, $\text{Log}\,G(o)$ pour les étoiles.

L'introduction du terme $R_c \neq 1$ (intensité résiduelle) par Minnaert ([3]) correspond à la nécessité de tenir compte de la réémission, et d'une façon générale du terme $g(o\mu)$.

Il est facile de montrer que l'intensité en un point d'une raie est

$$R = \mu g(o\mu)\left[1 - e^{-\frac{X_0}{\mu} H(av)}\right]$$

pour X_0/u grand, $R \rightarrow R_c = \mu g(o\mu)$. Toutefois la courbe de croissance de Minnaert

$$W = 2 R_c b_{(\lambda)} \int_0^\infty \frac{dv}{1 + R_c\left[\frac{X_0}{\mu} H(av)\right]^{-1}} \tag{5}$$

ne coïncide pas non plus avec la courbe de croissance correcte contruite avec la formule (3). Il faudra cette fois, parallèlement à l'axe des $\log x_0$, faire la translation $\log R_c/\mu = \log g(o\mu)$.

([3]) MINNAERT, *Z. Ap.*, 10, 1935, p. 40.

ASTROPHYSIQUE. — *Le calcul de la largeur équivalente des raies de Balmer. Application au cas solaire.* Note (*) de Mme **Charlotte Pecker**, transmise par M. André Danjon.

1. Nous nous proposons d'étudier les courbes de croissance théorique et empirique des raies de Balmer.

La largeur équivalente w d'une raie, au centre du disque solaire, est donnée avec les définitions communément admises ([1]) par

$$w(0, 1) = \int_0^\infty g(\tau) \left[\int_{-\infty}^{+\infty} e^{\int_0^\tau b\varkappa_\nu dt} b\varkappa_\nu \, d\lambda \right] d\tau,$$

où $\varkappa_\nu$ est le coefficient d'absorption dans la raie. En supposant l'élargissement uniquement produit par l'effet Stark, le coefficient par atome absorbant, pour la raie de Balmer d'ordre n, est

$$\varkappa_\nu = \frac{\pi e^2}{mc^2} \lambda^2 f \frac{\operatorname{sn} S(\beta)}{\operatorname{sn} F_0}.$$

Dans le calcul de cette largeur équivalente intervient la fonction

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{\int_0^\tau b\varkappa_\nu dt} b\varkappa_\nu \, d\lambda$$

qui, après les transformations habituelles, peut se calculer à l'aide de la fonction de saturation. Cette fonction déjà tabulée dans le cas de l'élargissement Doppler de la raie, ne l'a pas encore été pour l'élargissement Stark. Nous avons entrepris cette tabulation, calculant pour différentes valeurs de x ($\log x$ variant de 0 à 5)

$$\Psi(x) = \int_0^\infty e^{-x \frac{\operatorname{sn} S(\beta)}{0{,}287}} \operatorname{sn} S(\beta) \, d\beta.$$

Les valeurs obtenues sont portées dans la figure 1 ci-dessous [on a posé $\varphi = \Psi(x)/\Psi(0)$]. Lorsque x devient très grand ($\log x$ supérieur à 5) il n'intervient pratiquement dans le calcul de la fonction Ψ que les β supérieurs à 50 pour lesquels on peut prendre la formule asymptotique $sn S(\beta) = 0.330 \beta^{-5/2}$.

On a alors $\Psi(x) \simeq 0.18 x^{-3/5}$.

La décroissance de cette fonction est donc moins rapide que celle de la fonction de saturation calculée dans le cas de l'élargissement Doppler de la raie.

(*) Séance du 2 mai 1955.

([1]) J.-C. Pecker, *Ann. Astr.*, 14, 1951, p. 115.

2. Nous avons ensuite calculé la courbe de croissance relative aux raies de Balmer dans la photosphère. Les calculs préliminaires ont été faits à l'aide du

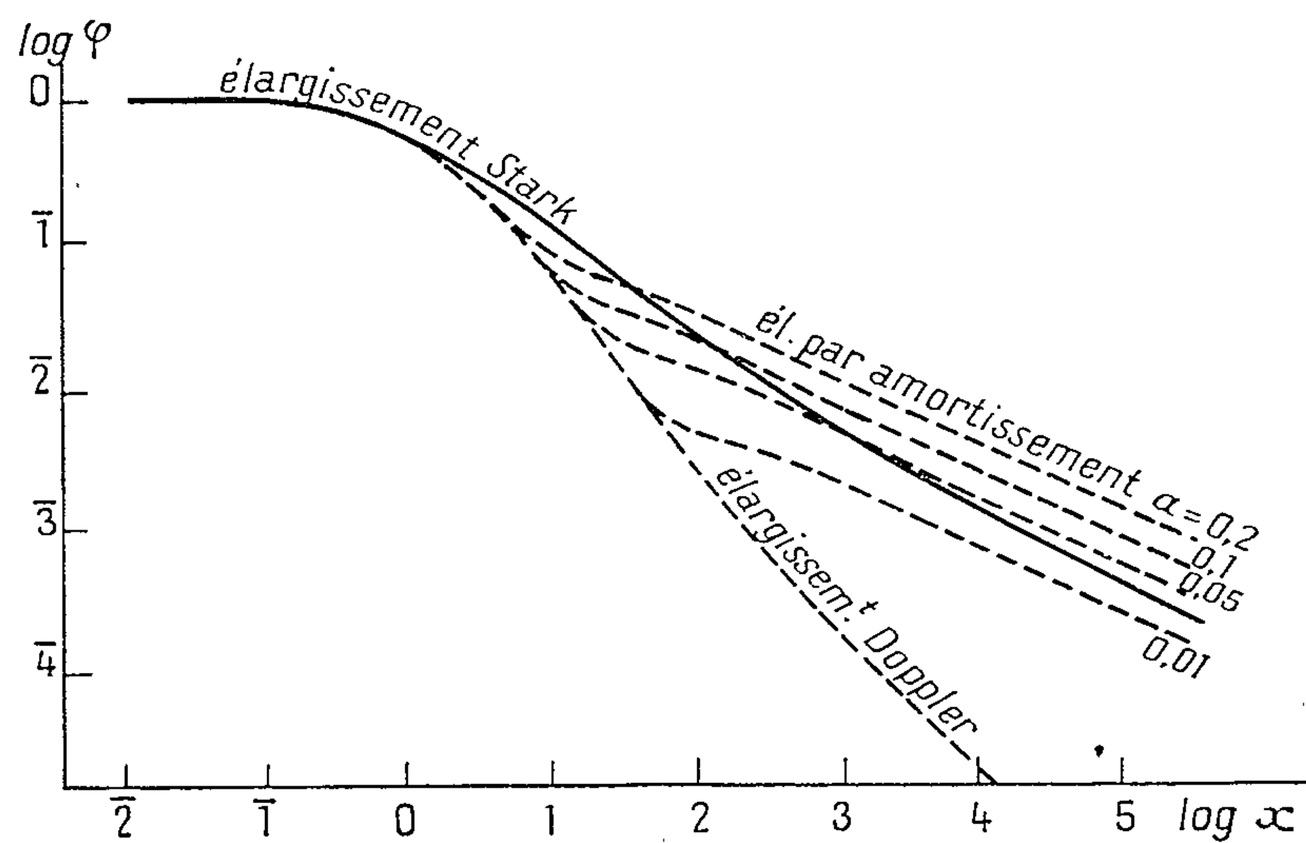


Fig. 1.

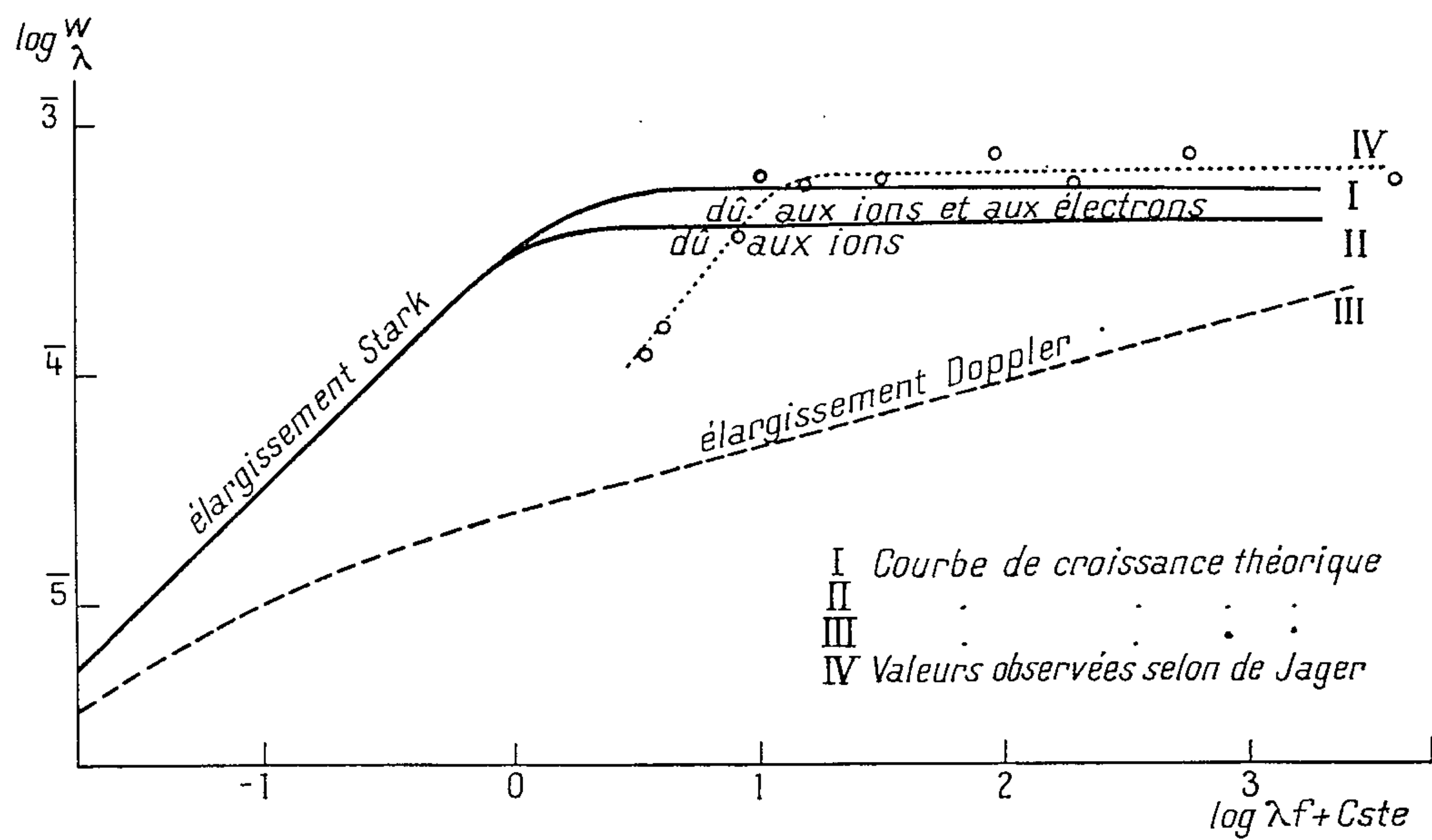


Fig. 2.

modèle de D. Barbier ([2]) pour lequel les fonctions de poids $g(\tau)$ ont déjà été calculées ([3]). En supposant l'approximation de Milne-Eddington réalisée,

---

([2]) *Ann. Astron.*, 9, 1946, p. 173.

([3]) J.-C. Pecker, *B. A. N.*, 2, 1949, p. 43.

nous avons

$$\frac{w(0,1)}{\lambda} = \frac{2\pi e^2}{mc^2}\lambda f\int_0^{\infty} g(\tau')\frac{n_0}{\varkappa_0}\Psi(\eta_0\tau')\,d\tau',$$

$$\eta_0 = 10^8 \times 0.287\frac{\pi e^2}{mc^2}\frac{n_0}{F_0}\frac{1}{\varkappa_0}\frac{\lambda^2 f}{s_n}.$$

Nous avons supposé successivement l'élargissement produit par les ions et les électrons (courbe I); puis par les ions seulement (courbe II). Sur le même graphique (*fig.* 2) nous avons porté les valeurs expérimentales trouvées par De Jager ([4]) ainsi que la courbe obtenue en supposant l'élargissement Doppler de la raie. L'accord semble satisfaisant entre la courbe I et la courbe observée. Nous allons poursuivre nos calculs pour voir dans le cas solaire, l'influence du modèle, de la teneur en hélium, de la chromosphère. Puis nous comptons appliquer ces calculs aux raies de l'hydrogène de nombreuses étoiles; espérant d'une part mettre en évidence la chromosphère d'étoiles à atmosphères étendues, et d'autre part, préciser la position du fond continu au voisinage de la discontinuité de Balmer, ce qui conduira en particulier à une mesure de la constante de serre (constante de « blanketing » des auteurs de langue anglaise).

RADIOASTRONOMIE. — *Remarques sur le rayonnement radioélectrique solaire sur* 10 cm. Note de M. **Bernard Vauquois**, présentée par M. André Danjon.

On met en évidence une fonction d'assombrissement centre-bord des plages anormales d'émission sur ondes centimétriques. Discussion.

L'étude de l'émission solaire sur ondes centimétriques montre la présence d'une composante de base dite du soleil calme et d'une composante lentement variable associée aux passages de taches sur le disque. L'existence d'une étroite corrélation entre le flux radioélectrique sur 10,7 cm et la surface tachée du Soleil a permis de penser que ce flux était proportionnel à l'aire de la tache quelle que soit la position de cette dernière sur le disque ([1]). Dans ces conditions, l'émission due à une tache s'écrit

$$f_t = kA,$$

A étant l'aire *vraie* de la tache et la constante k représentant l'émission provenant de l'unité de surface.

Soit F_0 la composante de base, ΣA la surface tachée, le flux total F reçu un jour donné sera

$$F = k\Sigma A + F_0.$$

([4]) *Rech. Astro. Obs. Utrecht*, 13, 1952, p. 25.

([1]) A. E. Covington, W. J. Medd, *J. R. A. S. C.*, 48, 1954, p. 136-149.

On peut se demander si la position de la tache sur le disque (distance au centre) n'influe pas sur l'émission radioélectrique associée. Une première indication dans ce sens est donnée par la recherche du coefficient de corrélation maximum entre l'aire des taches et l'intensité observée sur 10,7 cm ; on est alors conduit à utiliser une combinaison linéaire de l'aire *vraie* et de l'aire *projetée* au lieu de l'aire *vraie* seule ([2]). C'est là un indice certain de l'existence d'un effet de bord.

Soit θ la distance d'une tache au centre du disque, et $\varphi(\theta)$ la fonction d'assombrissement que nous voulons déterminer. Avec ces nouvelles hypothèses, $f_i = kA\varphi(\theta)$ représente l'émission radioélectrique d'une tache à la distance θ du centre.

L'émission totale est alors

$$F = k\Sigma A\varphi(\theta) + F_0. \tag{1}$$

Nous avons utilisé deux moyens pour obtenir la fonction $\varphi(\theta)$.

1° La méthode la plus directe consiste à rechercher les passages de groupes isolés. Les mesures quotidiennes de l'émission radioélectrique au cours du passage d'un seul groupe, précédé et suivi de quelques jours où la surface tachée est négligeable, fournissent une détermination directe de $\varphi(\theta)$ ainsi qu'une valeur précise de F_0 pour la période considérée. Nous avons relevé un certain nombre de tels passages au cours des années 1951 et 1952. Les observations radioélectriques utilisées sont celles d'Ottawa (2 800 Mc/s), Osaka (3 260 Mc/s), Nagoya (3 750 Mc/s) ([3]).

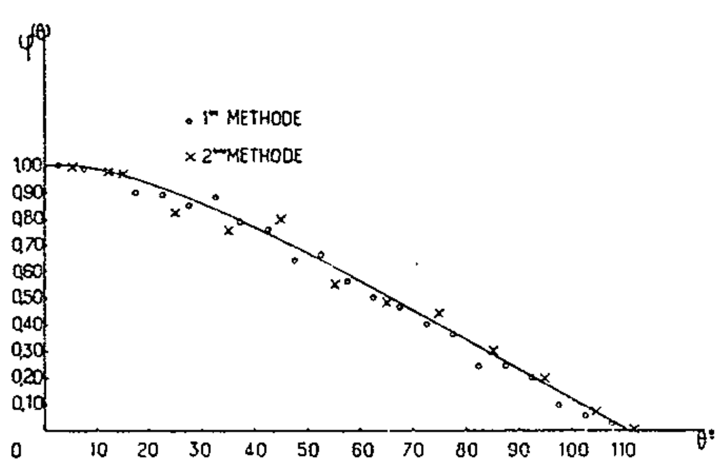


Fig. 1.

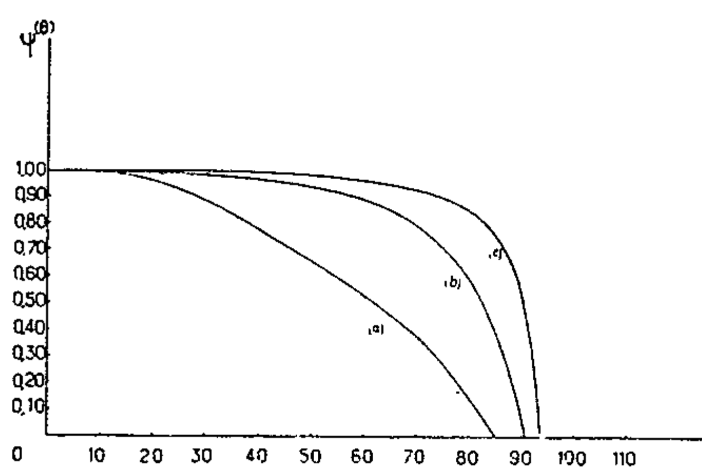


Fig. 2.

Fig. 1. — Courbe d'assombrissement observé sur ondes centimétriques.

Fig. 2. — Courbes $\psi(\theta, h_0)$. (*a*) : $h_0 = 4\,000$ km ; (*b*) : $h_0 = 6\,000$ km ; (*c*) : $h_0 = 8\,000$ km.

2° Une autre méthode consiste à représenter $\varphi(\theta)$ par une suite de valeurs discrètes $\varphi(\theta_i)$. Nous commençons par rechercher la valeur de F_0 au moyen d'un graphique de corrélation aire des taches-flux radioélectrique. Dans ces conditions, pour chaque jour d'observation, la relation (1) fournit une

([2]) J. F. Denisse, *Ann. Astrophys.*, 13, 1950, p. 181.

([3]) *Quarterly Bulletin on Solar Activity*.

équation linéaire entre des $\varphi(\theta_i)$. Un système formé de 80 équations a été traité par la méthode des moindres carrés et a donné les valeurs $\varphi(\theta_i)$ pour $\theta_i = 5°, 15°, 25°, \ldots$.

Les 80 jours d'observation correspondants ont été choisis durant les années 1951-1952.

La courbe d'assombrissement $\varphi(\theta)$ de la figure 1 montre que les deux méthodes ont donné des résultats concordants.

Interprétation. — Nous avons calculé d'autre part l'absorption subie à la traversée des couches d'altitude supérieure à une valeur donnée h_0 par un rayonnement de fréquence 2 800 Mc/s pour différents angles de position θ. Nous avons obtenu ainsi une famille de courbes $\psi(\theta, h_0)$ (*fig.* 2) chacune de ces courbes correspondant à l'assombrissement centre-bord du rayonnement provenant d'une plage active d'altitude h_0. Le modèle chromosphérique et coronal de C. de Jager ([4]) a servi de base à ce calcul.

L'examen des figures 1 et 2 montre qu'aucune courbe $\psi(\theta, h_0)$ ne peut se confondre avec $\varphi(\theta)$. L'absorption des couches supérieures ne serait donc pas seule responsable de l'assombrissement observé; celui-ci serait dû en partie à la forme géométrique des surfaces d'émission.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur l'hypothèse fondamentale de la mécanique statistique quantique.* Note de M. **Raymond Jancel**, présentée par M. Louis de Broglie.

On étudie dans quelles conditions on peut représenter les grandeurs physiques par des moyennes en phase, en s'affranchissant des hypothèses usuelles de la théorie ergodique.

Nous avons démontré précédemment ([1]) un théorème ergodique en probabilité avec l'hypothèse fondamentale de la non-dégénérescence du spectre de l'hamiltonien. Nous allons montrer que cette hypothèse n'est pas nécessaire pour justifier l'utilisation de la Mécanique statistique quantique.

Les grandeurs observées macroscopiquement peuvent être considérées comme des moyennes temporelles des grandeurs microscopiques sur un intervalle de temps T fini, tel que $T\Delta E \geqq \hbar$, qui représente la durée de l'observation. Si $A(t)$ est la valeur moyenne quantique de l'observable $\mathcal{A}$ dans l'état caractérisé par

$$\Psi_t = \sum_i r_i e^{i\beta_i} \psi_i e^{-\frac{i}{\hbar} E_i t}, \qquad (1)$$

([4]) *Recherches astronomiques de l'observatoire d'Utrecht*, 13, 1952.

([1]) R. Jancel, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1693.

l'observation macroscopique portera sur la moyenne temporelle

$$\overline{A(t)}^{T} = \frac{1}{T}\int_0^T A(t)\,dt, \tag{2}$$

où T est fini.

Supposons maintenant que nous connaissons l'énergie du système à ΔE près. En admettant que le spectre de H est fini dans cet intervalle, il y a n états propres ψ_i du système compris dans ΔE et l'état du système est décrit par l'expression (1) où la sommation porte sur n termes. Le point de vue statistique consiste alors à considérer l'état macroscopique du système descriptible par l'ensemble des systèmes Ψ_t correspondant aux diverses valeurs possibles des coefficients $r_i e^{i\beta_i}$. Cet ensemble est représenté par les points d'une hypersphère complexe à n dimensions, les r_i étant liés par la relation

$$\sum_{i=1}^{n} r_i^2 = 1. \tag{3}$$

Définir l'ensemble microcanonique pour l'intervalle ΔE revient à définir une densité de probabilité uniforme sur cette hypersphère. Si l'on désigne par S_n et $d\sigma_n$ l'aire et l'élément d'aire de l'hypersphère réelle à n dimensions, la densité de probabilité choisie s'écrira

$$dP = \frac{d\sigma_n}{S_n}\,\frac{1}{(2\pi)^n}\prod_{i=1}^{n} d\beta_i. \tag{4}$$

On vérifie sans peine que cette densité correspond à l'ensemble microcanonique; en effet, en supposant que les $(A\Psi_i, \psi_j)$ sont bornés, on a

$$\begin{aligned}\overline{A}^{m} = \int A(t)\,dP &= \sum_{i,j}(A\psi_i, \psi_j)\,e^{-\frac{i}{\hbar}(E_i-E_j)t}\int r_i r_j e^{i(\beta_i-\beta_j)}\,dP \\ &= \sum_{i}(A\psi_i, \psi_i)\,\overline{r_i^2}^{m} = \frac{1}{n}\sum_{i}(A\psi_i, \psi_i).\end{aligned} \tag{5}$$

Remarquons que nous n'avons pas fait d'hypothèse sur la dégénérescence du spectre de H. Chaque état ψ_i a dans l'ensemble microcanonique un poids proportionnel à son ordre de dégénérescence.

L'emploi des moyennes en phase (5) sera justifié si l'on peut montrer que

$$\overline{\left(\overline{A(t)}^{T} - \overline{A}^{m}\right)^2}^{m} = \int\left(\frac{1}{T}\int_0^T A(t)\,dt - \overline{A}^{m}\right)^2 dP \tag{6}$$

est petit dès que n est grand. On a, en supposant que le spectre de H peut présenter des dégénérescences

$$\begin{aligned}\frac{1}{T}\int_0^T A(t)\,dt = {}&\sum_{i} r_i^2 (A\psi_i, \psi_i) + \sum_{i' \neq j'} r_{i'} r_{j'} e^{i(\beta_{i'}-\beta_{j'})}(A\psi_{i'}, \psi_{j'})\,\frac{1}{T}\left[\frac{e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{i'}-E_{j'})t}}{-\frac{i}{\hbar}(E_{i'}-E_{j'})}\right]_0^T \\ &+ \sum_{i'' \neq j''} r_{i''} r_{j''} e^{i(\beta_{i''}-\beta_{j''})}(A\psi_{i''}, \psi_{j''}) = \Sigma + \Sigma' + \Sigma'',\end{aligned} \tag{7}$$

où Σ' porte sur les doubles produits correspondant aux états non-dégénérés et Σ'' sur ceux correspondant aux états dégénérés. Il vient alors :

$$\overline{\left(\overline{A(t)}^{T} - \overline{A}^{m}\right)^2}^{m} = \overline{(\Sigma + \Sigma' + \Sigma'')^2}^{m} - 2\overline{A}^{m}\,\overline{(\Sigma + \Sigma' + \Sigma'')}^{m} + \left(\overline{A}^{m}\right)^2. \tag{8}$$

D'après (4), les termes en $(\beta_i - \beta_j)$ donnent des contributions nulles sauf pour $i = j$; les intégrales portant sur les termes en Σ' et Σ'' seront donc nulles d'où

$$\begin{aligned} \overline{\left(\overline{A(t)}^{T} - \overline{A}^{m}\right)^2}^{m} &= \overline{(\Sigma^2)}^{m} - \left(A^{m}\right)^2 \\ &= \sum \lambda_i^2\left(\overline{r_i^4}^{m} - \left(\overline{r_i^2}^{m}\right)^2\right) + \sum_{i \neq j} \lambda_i \lambda_j \left(\overline{r_i^2 r_j^2}^{m} - \left(\overline{r_i^2}^{m}\right)\left(\overline{r_j^2}^{m}\right)\right), \end{aligned} \tag{9}$$

en posant $\lambda_i = (A\psi_i, \psi_i)$.

En utilisant des résultats antérieurs ([1]), on a

$$\overline{\left(\overline{A(t)}^{T} - \overline{A}^{m}\right)^2}^{m} = O\left(\frac{1}{n}\right). \tag{10}$$

Le remplacement des grandeurs observées par les moyennes en phase est ainsi justifié pourvu que le nombre d'états propres compris dans ΔE soit très grand, ce qui est toujours réalisé pour un système composé d'un grand nombre de constituants. D'autre part, l'intervention de l'incertitude ΔE est liée en mécanique quantique à la durée de l'observation T par la quatrième relation d'incertitude $T\Delta E \geq h$, ce qui achève de justifier l'emploi d'un ensemble statistique. Rappelons que nous avons établi cette démonstration, en supposant que le spectre de H est fini sur ΔE et que les $(A\psi_i, \psi_j)$ sont bornés, hypothèses qui sont physiquement raisonnables.

MÉTROLOGIE. — *Le lissage des lois expérimentales non formulées.* Note (*) de M. **Pierre Vernotte**, présentée par M. Albert Pérard.

Des précautions étant prises pour conserver à l'intervalle expérimental la même étendue au cours des opérations, on remplace chaque ordonnée par la moyenne arithmétique d'ordonnées contiguës après avoir, ce qui est essentiel, substitué aux ordonnées brutes leur différence d'avec une loi algébrique calculée pour avoir à peu près la même allure générale. Ce lissage a une finesse strictement limitée.

Nous avons indiqué à maintes reprises qu'une série de mesures ayant en fait, pour but, non le tracé d'une courbe pour elle-même, mais la détermination, à partir d'un phénomène de loi théorique censée connue dans ses grandes lignes, d'une *grandeur physique* donnée par l'un des paramètres de ladite loi théorique ou une fonction de certains de ces paramètres, la solution

(*) Séance du 2 mai 1955.

physique, qui ne préjugerait d'aucune soi-disant propriété des erreurs expérimentales, consisterait à *conduire le dépouillement des mesures de façon que leur inévitable imprécision se fasse sentir le moins possible sur le résultat cherché*. La procédure dépendra ainsi essentiellement de la nature de ce résultat : nous voici loin de la méthode des moindres carrés qui ne peut déterminer qu'une courbe cherchée pour elle-même.

Mais s'il s'agit de l'étude d'un phénomène encore *inconnu*, nous ne pouvons demander aux mesures que de nous fournir un document aussi objectif que possible, sans que nous ayons aucune indication sur la forme de la loi représentative. On ne pourrait alors s'aider, pour lisser la courbe, que du *principe de régularité*, que nous avons déjà présenté comme étant peut-être le principe le plus universel de la physique, et dont la fécondité est extraordinaire pour le dépouillement des expériences, parce qu'il conduit à calculer les retouches à apporter aux mesures au moyen d'inégalités formées à partir du tableau des différences successives des données d'abscisses équidistantes, inégalités tellement serrées qu'elles équivalent presque toutes à des équations précises. Malheureusement les calculs, élémentaires, sont actuellement inabordables faute d'une machine arithmétique adaptée, au demeurant assez simple.

On n'a donc, en fait, d'autre ressource que de *compenser par des moyennes* arithmétiques remplaçant l'ordonnée y_i par $(y_{i-N}+\ldots+y_i+\ldots+y_{i+N}):(2N+1)$, quitte à tenir compte d'une éventuelle altération. Une grave difficulté apparaît immédiatement : les données formant une suite d'abscisses $1, 2, \ldots, n$, la suite des nouvelles ordonnées ne commence qu'à $1+N$, et finit déjà à $n-N$, d'où, d'abord, un amenuisement de l'intervalle expérimental rapidement inadmissible quand on répète les opérations, mais surtout un grave trouble dû à ce qu'on étale l'imprécision des mesures sur un intervalle notablement plus petit où on la concentre de façon anormale. On atténue fortement l'inconvénient en compensant, vers les extrémités, par des moyennes portant sur $2N-1$, $2N-3$, $\ldots$, 5, 3 ordonnées, les ordonnées extrêmes, qui ne seraient pas compensées, étant alors remplacées par une combinaison des ordonnées voisines, les supposant représentables, sur de petits intervalles, par une loi du second degré.

La compensation introduit évidemment une organisation : cela se manifeste par la transformation des dentelures accidentelles en ondulations de plus en plus accusées. On en fait aisément la théorie en remarquant que, L étant la longueur de l'intervalle expérimental, l'erreur expérimentale est développable en série de Fourier de période fondamentale L. Le calcul montre que la moyenne étant prise sur l'intervalle l, la compensation réduit l'harmonique de rang λ dans le rapport $\sin u/u$, avec $u=2\pi\lambda l/L$. Au phénomène physique proprement dit correspondent les petites valeurs de λ et les amplitudes de loi régulière. De la formule indiquée résulte que la compensation n'atténue presque plus les harmoniques dont le rang devient faible, et c'est ce caractère,

sélectif par itération, qui fait naître l'apparence d'ondulations régulières d'envergure de plus en plus grande ayant leur origine dans l'erreur accidentelle. La distinction entre le phénomène pur et l'erreur accidentelle ne garde son sens que tant que l'ondulation d'origine accidentelle n'est pas devenue d'envergure trop ample par rapport à l'intervalle expérimental (autrement dit, ne devient pas une déformation lente que l'on confondrait avec l'allure propre de la courbe représentant le phénomène), et d'autre part il faut que la portée l de la moyenne soit suffisante pour étouffer assez vite la dentelure originelle : ces deux conditions opposées fixent l'inévitable infidélité du lissage.

Une erreur systématique, proportionnelle à la courbure du phénomène physique et au carré de la portée l, est introduite par la compensation. En principe une itération suffisamment poussée devrait permettre d'éliminer, et cette erreur, et l'erreur accidentelle, mais on trouve que cette opération, qui demande un grand nombre de compensations, n'aurait aucune sécurité.

La seule manière d'exploiter cette méthode de lissage est de *retrancher* au préalable de la loi expérimentale brute une loi algébrique — nous dirons ailleurs comment y parvenir — ayant à peu près la *même allure*, grâce à quoi la courbe d'écart est lissée sans correction sensible de courbure après un très petit nombre de compensations, et le problème est résolu.

Mais il va de soi que ce procédé de lissage, le seul qui paraisse objectif et efficace, ne rend exploitable le document expérimental qu'avec une finesse beaucoup plus limitée qu'on ne l'eût cru, le document, qui semblerait riche, étant en réalité très pauvre, car il est de loin impossible d'obtenir, d'un phénomène demeuré effectivement bien constant dans ses causes, des points figuratifs indépendants et faisant jouer les causes d'erreurs accidentelles avec toute la variété désirable, avec la très grande abondance qui peut seule rendre valable l'analyse précédente.

ACOUSTIQUE. — *De l'influence de la vitesse et de la pression de l'archet sur la vitesse de vibration des cordes filées sur boyau.* Note (*) de M. **Benjamin Bladier**, présentée par M. Jean Cabannes.

L'enregistrement de la vitesse de vibration, d'un point pris au milieu de la partie vibrante d'une corde, a permis d'analyser la vibration de façon plus précise en mettant en valeur les harmoniques supérieurs, dentelures, dont le nombre varie avec les caractéristiques physiques de la corde ([1]).

Le spectre présente un maximum ou pointe qui correspond au nombre

(*) Séance du 2 mai 1955.

([1]) B. Bladier, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 570.

de dentelures observées; suivant les cordes cette pointe est plus ou moins marquée, et se produit pour un rang d'harmonique un peu différent.

Entre autres paramètres ([2]) on étudie en première approximation l'influence de la pression et de la vitesse de l'archet sur la vitesse de vibration de cordes filées sur boyau, ut_1 celle accordée sur 66 Hz.

Pour ce faire on utilise une longueur de corde l égale à 706 mm; l'attaque de la corde par l'archet circulaire s'effectue sur une partie non aliquote entre 25 et 35 mm du chevalet en plomb, et l'on étudie le phénomène sur le point nodal $l/2$ (emplacement du dérivateur) de façon à obtenir seulement les partiels harmoniques de rang impair. Dans ces conditions, l'analyse montre bien la forte atténuation des partiels pairs; toutefois, il peut en subsister, d'amplitude non négligeable, au voisinage de la pointe. Le milieu de la corde n'est donc pas exactement un point nodal pour les partiels harmoniques pairs correspondant au nombre de dentelures; par suite il ne doit pas se produire d'ondes stationnaires pour ceux-ci.

A vitesse d'archet constante, l'augmentation de la pression ([3]), (*fig.* 1), fait apparaître les dentelures, leur amplitude croît, leur forme se modifie légèrement, mais leur nombre semble rester constant ([4]).

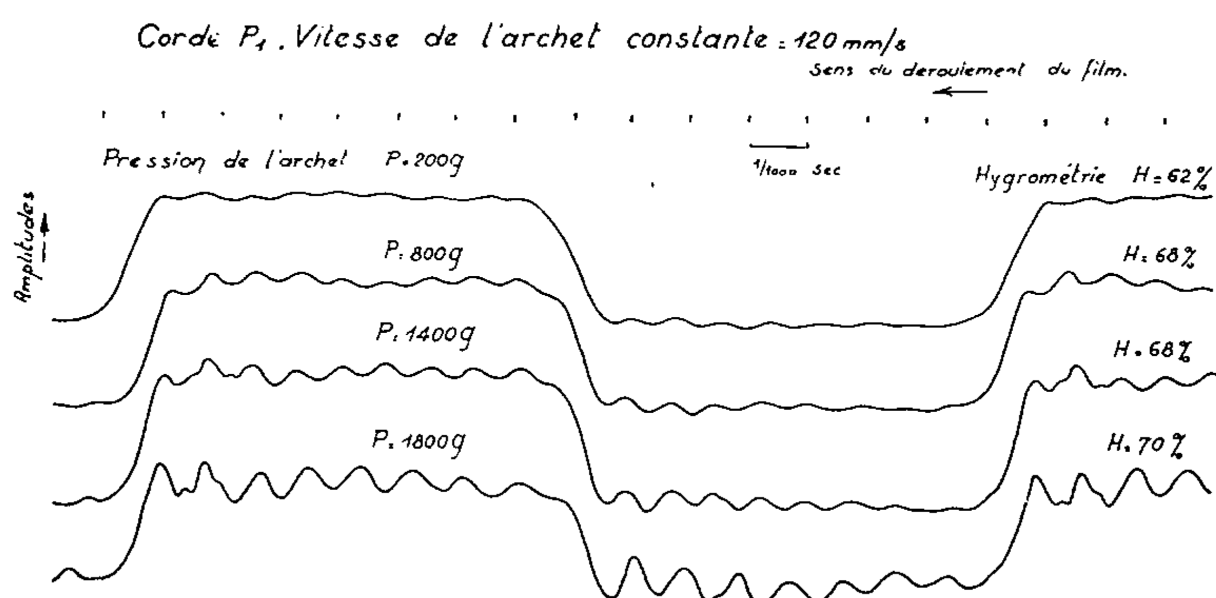


Fig. 1.

L'amplitude moyenne du phénomène global varie peu; cependant la descente et la montée du diagramme (accrochage et décrochage de la corde par l'archet) deviennent légèrement plus abruptes.

L'augmentation de la pression de l'archet agit d'une manière générale dans le sens de l'enrichissement du timbre. Elle augmente principalement

---

([2]) B. BLADIER, *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 65-67 S.

([3]) Suivant l'usage nous appelons *pression* ce qui est en réalité la *force* exercée par l'archet sur la corde.

([4]) Quelques cordes ont présenté avec 1800 g de pression une dentelure de moins qu'avec des pressions plus faibles, exemple *fig.* 1; par suite, l'analyse montre un glissement de la pointe vers le partiel voisin de rang inférieur.

l'amplitude des partiels mis en évidence par les dentelures; cette accentuation étant d'ailleurs d'autant plus marquée, en valeurs relatives, que la vitesse de l'archet est plus faible.

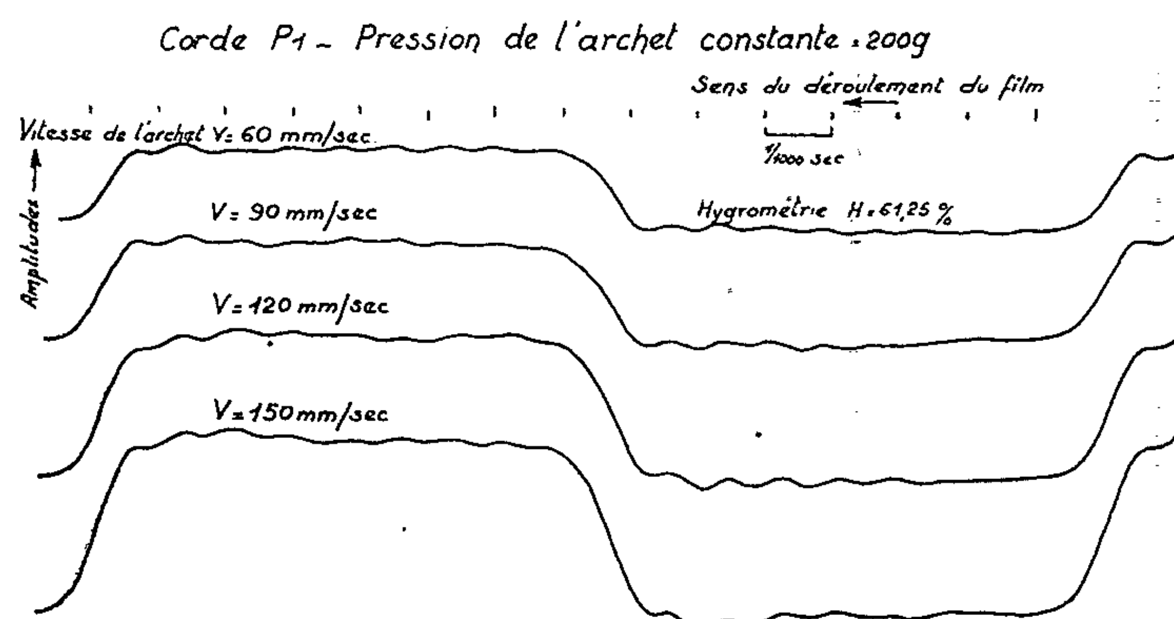


Fig. 2.

L'accroissement de la vitesse de l'archet (entre 60 et 150 mm/s) à pression constante, (*fig.* 2), rend plus abrupte la montée et la descente du diagramme, et augmente l'amplitude moyenne du phénomène global, sans modifier sensiblement le nombre, la forme et l'amplitude des dentelures.

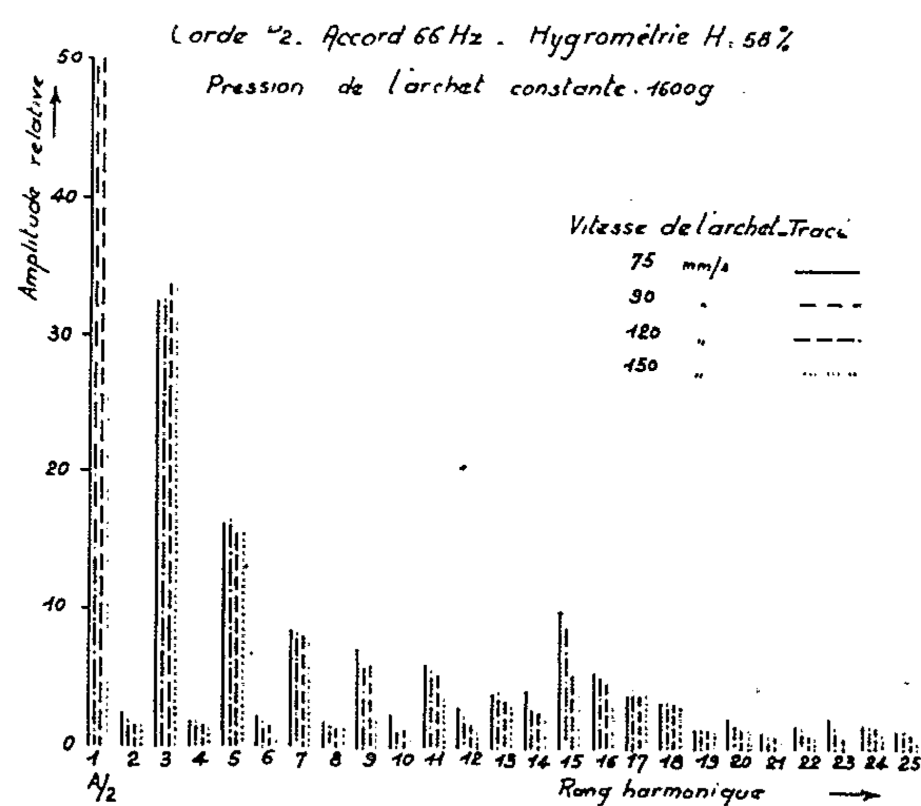


Fig. 3.

Pour la corde étudiée dans les conditions d'expériences citées, l'amplitude globale est sensiblement une fonction linéaire de la vitesse; il en est de même de l'amplitude des partiels. L'influence de la vitesse est d'ailleurs d'autant plus faible que le rang du partiel est plus élevé, et elle s'annule pour ceux de la pointe.

L'accroissement de la vitesse se traduit surtout par une diminution de l'amplitude relative des partiels de la pointe [les 14°, 15° et 16° pour la corde étudiée (*fig.* 3)], donc appauvrit le timbre d'une façon particulière.

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Absorption, réflexion et transmission partielles simultanées d'une onde plane non uniforme par une couche mince (ou film) métallique.* Note de M. **Marcel Gourceaux**, présentée par M. Louis de Broglie.

Unités employées : système mixte U. E. S.-U. E. M. (avec $c = 3.10^{10}$).

Dans une précédente Note ([1]), j'ai étudié le comportement d'une onde plane uniforme rencontrant une couche mince métallique (parallèle au plan de l'onde) et notamment montré que l'absorption passe par un maximum égal à la moitié de l'énergie incidente lorsque l'épaisseur de la couche vaut

$$e = \frac{c}{2\pi\gamma},$$

γ étant la conductibilité du métal constituant le film.

Les résultats contenus dans cette Note peuvent être étendus au cas d'une onde plane non uniforme, telle que celles qui se propagent dans les guides cylindriques (à section quelconque). En particulier, le maximum d'absorption (encore égal à la moitié de l'énergie incidente) est obtenu pour

$$\boxed{e = \frac{c}{2\pi\gamma}\,\frac{c}{c'}},$$

c' étant la vitesse de phase de l'onde plane guidée.

On obtient pour les diverses énergies (incidente, réfléchie, transmise, absorbée) les mêmes expressions que dans le cas de l'onde uniforme en remplaçant simplement

$$u = \frac{4\pi\gamma e}{c} \qquad \text{par} \qquad u = \frac{4\pi\gamma e}{c}\,\frac{c'}{c}.$$

D'autre part, si l'on considère une suite de n films identiques et parallèles, d'épaisseur commune e, la distance entre deux films consécutifs étant égale à un nombre entier de fois la moitié de la longueur d'onde relative à l'onde plane (uniforme ou non) incidente, on peut montrer que cet ensemble équivaut (en ce qui concerne le bilan énergétique) à une couche mince unique ayant pour épaisseur le produit ne.

Enfin, signalons que, jusque-là, nous n'avons considéré que des films ne

---

([1]) *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 952.

disposant d'aucune aide extérieure pour absorber l'énergie incidente. Or, on sait, dans la technique des guides d'ondes, faire absorber toute l'énergie incidente par un film métallique, en provoquant, du côté opposé à l'incidence, la formation d'ondes stationnaires ([2]), à condition, évidemment, d'adapter l'épaisseur du film. Celle-ci, calculée de la même manière que toutes celles précédemment indiquées, est donnée par

$$\boxed{e = \frac{c}{4\pi\gamma}\,\frac{c}{c'}.}$$

Remarquons qu'un film de cette épaisseur, ne bénéficiant pas de l'aide du système d'ondes stationnaires, n'absorberait que les $4/9^e$ de l'énergie incidente ($1/9^e$ étant réfléchi et $4/9^e$ transmis).

OPTIQUE ÉLECTRONIQUE. — *Largeur et courbure des raies en spectrographie de masse.* Note (*) de M. **Émile Durand**, présentée par M. Louis de Broglie.

Considérons une induction magnétique B uniforme suivant Oz, superposée à un champ électrique radial $E = E_0(R_0/R)$, qui forme le système de base de la spectrographie de masse. Pour étudier ce système, nous allons montrer que le développement en série du lagrangien constitue une méthode plus claire et plus sûre que celle qui consiste à faire des approximations sur les équations du mouvement car on n'est jamais sûr, dans ce dernier cas, d'avoir tenu compte de tous les termes qui interviennent.

Choisissons des coordonnées cylindriques R, φ, z et prenons comme paramètre d'évolution l'angle polaire φ. On a alors

$$(1)\qquad z' = \frac{dz}{d\varphi},\qquad R' = \frac{dR}{d\varphi},\qquad \varphi' = 1$$

et, à l'approximation newtonienne, le lagrangien s'écrit

$$(2)\qquad F(R, R', z') = \sqrt{\varepsilon - (\pm)V}\,\sqrt{R^2 + R'^2 + z'^2} \pm \frac{\gamma B}{2} R^2,$$

en posant

$$(3)\qquad \varepsilon = \frac{m_0 v_0^2}{2|q|},\qquad \gamma = \sqrt{\frac{|q|}{2m_0}},\qquad V = -E_0 R_0 \,\mathrm{Log}\left(\frac{R}{R_0}\right)$$

si q, m_0 sont la charge et la masse de la particule et v_0 la vitesse initiale; les signes (+) et (—) correspondent respectivement à des charges positives et à des charges négatives.

([2]) *Cf.* R. Rigal, *Les hyperfréquences*, 2e éd., 1953, p. 122 et 123.

(*) Séance du 2 mai 1955.

Il existe une trajectoire circulaire parcourue à une vitesse constante v_0 pourvu que $m_0\gamma_R = f_R$, ce qui s'écrit encore en introduisant un paramètre k qui simplifie les formules

(4) $$k = 1 \pm \frac{BR_0 v_0}{2\varepsilon} = -(\pm)\frac{E_0 R_0}{2\varepsilon}.$$

Développons alors (2) en série de Taylor autour de cette trajectoire $R = R_0$, $R' = 0$, $z' = 0$, jusqu'aux termes du troisième ordre, en posant $r = R - R_0$, $r' = R'$

(5) $$F(R, R', z') = \sum_{n=0}^{3} \frac{1}{n!}\left\{ r\frac{\partial}{\partial R} + r'\frac{\partial}{\partial R'} + z'\frac{\partial}{\partial z'}\right\}_0^n F(R, R', z').$$

Beaucoup de dérivées partielles sont nulles pour $R' = z' = 0$ et après un calcul un peu long, mais élémentaire, on trouve

(6) $$F(r, r', z') = F_0 + \frac{\sqrt{\varepsilon}}{2R_0}[(r'^2 + z'^2) - (1 + k^2)r^2]$$
$$+ \frac{\sqrt{\varepsilon}}{6R_0^2}[k(1 - 3k^2)r^3 - 3(1 + k)r(r'^2 + z'^2)].$$

En négligeant les termes du troisième ordre dans (6), les deux équations de Lagrange qui sont d'ailleurs les équations paramétriques de la trajectoire, s'écrivent

(7) $$\left\{\begin{aligned} &\frac{d}{d\varphi}\left(\frac{\partial F}{\partial r'}\right) = \frac{\partial F}{\partial r}, \\ &\frac{d}{d\varphi}\left(\frac{\partial F}{\partial z'}\right) = 0 \end{aligned}\right. \qquad \text{soit} \qquad \left\{\begin{aligned} r'' + (1 + k^2)r &= 0, \\ z'' &= 0, \end{aligned}\right.$$

dont la solution s'annulant pour $\varphi = 0$, s'écrit

(8) $$r = \frac{\alpha_0 R_0}{\sqrt{1 + k^2}}\sin(\sqrt{1 + k^2}\,\varphi), \qquad z = z'_0\varphi.$$

Au point image, où $\varphi = \Phi = \pi/\sqrt{1 + k^2}$, on a

(9) $$r_i = 0, \qquad z_i = \frac{z'_0\pi}{\sqrt{1 + k^2}}.$$

Quand on tient compte des termes du troisième ordre dans (6), les équations (7) prennent la forme

(10) $$r'' + (1 + k^2)r = \frac{1}{2R_0}\{k(1 - 3k^2)r^2 + (1 + k)(2rr'' + r'^2 - z'^2)\},$$

(11) $$z'\left[1 - \frac{1 + k}{R_0}r\right] = z'_0.$$

Pour trouver la solution de (10), on remplace dans le second membre qui est petit, r, r', r'', z' par leurs valeurs tirées de (8). On a alors un second

membre connu qui est une fonction $f(\varphi)$ et il suffit de trouver une solution particulière de (10) telle que $r(0) = 0$. On sait que sa valeur pour $\varphi = \Phi$, c'est-à-dire dans le plan-image du premier ordre, a pour expression

$$(12) \qquad r_i = -\frac{1}{h'(\Phi)} \int_0^{\Phi} h f(\varphi)\, d\varphi,$$

où h est une solution de l'équation sans second membre qui s'annule pour $\varphi = 0$ et $\varphi = \Phi$, par exemple (8). On trouve ainsi aisément

$$(13) \qquad r_i = -\left(3k^3 + k^2 + \frac{1}{3}k + 1\right)\frac{R_0}{(1+k^2)^2}\alpha_0^2 - \frac{1+k}{\pi^2 R_0} z_i^2.$$

De cette formule (13), il résulte que les raies sont élargies proportionnellement à α_0^2, angle que forme la vitesse initiale avec le plan normal au rayon vecteur. De plus on voit que les raies sont courbes et ce qui est remarquable, c'est que cette courbure s'annule pour $k = -1$ qui assure aussi la double focalisation en angle et en énergie. D'ailleurs l'élargissement dû à la courbure reste faible; pour un secteur magnétique pur où $k = 0$, si $R_0 = 250$ mm, $z_i = 5$ mm, on trouve $r_i = 1/100^e$ de millimètre. Dans les mêmes conditions, mais $z_i = 0$ et $\alpha_0 = 10^{-2}$ radian le premier terme de (13) donne $r_i = 2{,}5 \cdot 10^{-2}$ mm. On reconnaît dans le premier terme du second membre de (13) l'expression donnée par M. Louis de Broglie [1], mais elle est ici obtenue par une méthode toute différente.

DIFFRACTION ÉLECTRONIQUE. — *Lignes et bandes de diffraction électronique aux énergies voisines de* 1 MeV. Note de M. **Moreno Papoular**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous nous sommes proposé de définir les conditions dans lesquelles apparaissent les lignes et bandes de Kikushi sur les diagrammes de diffraction électronique aux énergies relativement élevées, voisines de 1 MeV. L'objet diffractant était un monocristal de mica. Un faisceau monochromatique d'électrons d'énergie réglable était fourni par un accélérateur linéaire travaillant sur 10 cm de longueur d'onde. Or, l'intensité du faisceau à la sortie du monochromateur est nécessairement faible (de l'ordre de 10^{-10} A) et, de plus, les diagrammes de lignes et de bandes présentent une surface très notable. Il a donc fallu choisir avec soin les films photographiques enregistreurs. De nombreux essais nous ont conduit à adopter les films Kodak-Définix, qui réalisent un compromis satisfaisant entre la sensibilité et la grosseur des grains. Le temps de pose se situait alors entre 2 et 15 mn.

---

[1] *Voir* Louis de Broglie, *Optique électronique et corpusculaire*, Hermann Édit., Paris, 1950, p. 76.

Tous les essais étaient effectués en transmission. L'épaisseur des lames de mica, estimée aux teintes de Newton observées, variait entre 0,2 et 5 μ (estimation confirmée par des mesures au micromètre Solex). En pinçant une feuille de mica de 1 ou 2/10e de millimètre d'épaisseur avec des pinces de Bruxelles effilées, en deux points rapprochés, séparés par une ligne de clivage, et en faisant le geste de déchirer la feuille, on arrive à obtenir, de proche en proche, des lames très minces et uniformes (à l'œil nu au moins) sur une surface pouvant atteindre 1 cm².

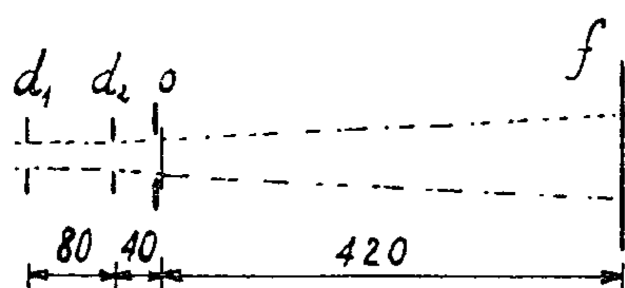


Fig. 1.

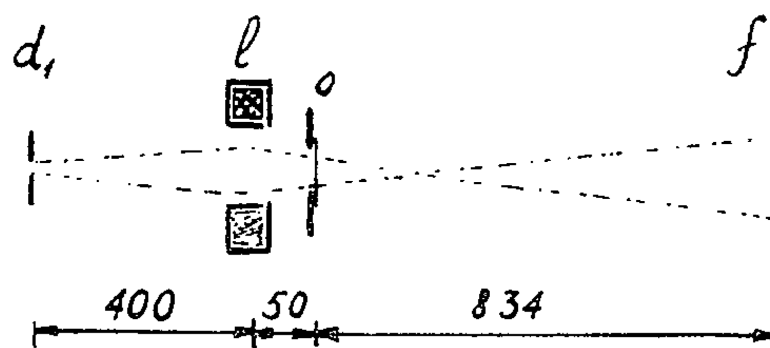


Fig. 2.

d, diaphragme; $d_1 = d_2 = 1$ mm; l, lentille magnétique; o, objet (diamètre du cercle illuminé, 3 mm); f, film.

Nous avons d'abord opéré avec la chambre de diffraction schématisée sur la figure 1. Sans objet diffractant, l'image formée en f, est un cercle de 5 mm de diamètre. Le faisceau issu du collimateur $d_1 = d_2 = 1$ mm n'est donc pas parallèle. Avec ce dispositif, et pour les épaisseurs d'objet les plus faibles, les diagrammes étaient constitués par une tache circulaire parsemée de taches plus sombres rappelant les points d'un diagramme du type N. Pour des épaisseurs plus grandes (couleurs de Newton très lavées de blanc) nous avons pu observer des lignes et des enveloppes de lignes de Kikushi, et ceci pour des énergies variant entre 0,8 et 1,1 MeV.

Nous avons ensuite utilisé le dispositif de la figure 2, en réglant d'abord la lentille de façon que l'image de d_1 se forme sur f, avec un diamètre d'environ 2 mm. Le diamètre du cercle illuminé sur l'objet étant de 3 mm, on voit que le faisceau est alors presque parallèle. Nous n'avons jamais pu obtenir de cette façon, des lignes de Kikushi; le diagramme de points que l'on obtient avec les lames les plus minces se perd progressivement dans un fond continu, les points sur la périphérie disparaissant d'abord.

Avec les lames les plus épaisses (5 μ environ), on peut observer le spot central tout seul au milieu du fond continu dû à la diffusion inélastique.

Par contre, si l'on forme l'image de d_1 à une vingtaine de centimètres de la lentille l, le faisceau est nettement convergent et l'on obtient aisément des lignes, des enveloppes de lignes et des bandes sauf avec les lames les plus minces et les plus épaisses. Nous avons pu, avec le même échantillon, observer un diagramme de points ou un diagramme de Kikushi, selon que l'image de d_1 se formait sur f ou à 20 cm de la lentille.

Ces résultats entraînent les remarques suivantes. La diffusion inélastique ne joue pas un rôle important dans la formation des diagrammes de Kikushi aux énergies considérées. L'apparition de ceux-ci est liée plutôt à l'existence de nombreuses directions de propagation dans le faisceau incident lui-même. D'autre part, la théorie dynamique (¹) indique que la largeur angulaire 2ε d'un maximum principal du premier ordre de diffraction (entre les deux premiers minima) est $2d\sqrt{(1/H^2 - v^2\lambda^2/16\pi^4)}$, où d est la distance des plans réticulaires, H l'épaisseur de la lame, λ la longueur d'onde et v le coefficient de Fourier correspondant aux plans considérés. En remarquant que ce maximum ne peut être distingué que si sa largeur est inférieure à la distance angulaire entre les des premiers maxima principaux, on obtient les inégalités

$$\frac{v^2}{16\pi^4} < \frac{1}{(H\lambda)^2} < \frac{v^2}{16\pi^4} + \frac{1}{16d^4}.$$

Ces relations montrent d'abord que H doit varier comme $1/\lambda$ si l'on veut obtenir des diagrammes semblables avec des longueurs d'onde différentes. La comparaison de nos résultats avec les expériences antérieures de Kossel et Mollenstedt ($H \# 1\,000$ Å, $\lambda \# 56$ U, X) le confirment. Dans le cas particulier des plans (131) $d = 2,59$ Å, $v \# 0,5$ Å^{-2}. Avec $\lambda = 9,5$ U. X ($E = 0,92$ MeV), on calcule que $H_{max} \# 9\,000$ Å et $H_{min} \# 3\,000$ Å, valeurs qui ne s'éloignent pas beaucoup des estimations expérimentales.

SPECTROSCOPIE. — *Élargissement des raies* NaI *sous l'influence de l'effet Stark intermoléculaire*. Note de M. **Schame Weniger** et Mme **Renée Herman**, présentée par M. Jean Cabannes.

On étudie le profil des raies émises dans une étincelle condensée entre électrodes de sodium dans une atmosphère d'hydrogène. La concentration électronique déduite des raies de H est supérieure à celle déduite des raies de NaI. On discute les raisons possibles de ce désaccord.

Les raies des atomes neutres, observées dans le spectre de l'arc ou de l'étincelle, sont parfois fortement élargies sous l'influence du champ intermoléculaire. Dans la plupart des cas, il n'est pas possible de calculer le contour, car, souvent, on ne connaît ni les valeurs théoriques, ni les valeurs expérimentales des constantes de l'effet Stark.

Nous avons essayé de déterminer expérimentalement les valeurs approchées de ces constantes, en utilisant l'artifice suivant : l'arc ou l'étincelle est enfermé dans une enceinte remplie d'hydrogène. On observe alors simultanément les raies de Balmer et les raies métalliques. Les contours des raies H sont approxi-

(¹) Pinsker, *Electron diffraction* (Butterworth), 1953, p. 175.

mativement calculables pour un champ « normal » F_n. Inversement, de la mesure du contour de la raie H_β, par exemple, on peut déduire la valeur de F_n. Elle peut ensuite être utilisée pour déterminer les valeurs approchées des constantes de l'effet Stark pour les raies métalliques élargies.

Nous donnons, à titre d'exemple, les résultats obtenus dans le cas des raies de Na I qui font apparaître des difficultés d'interprétation.

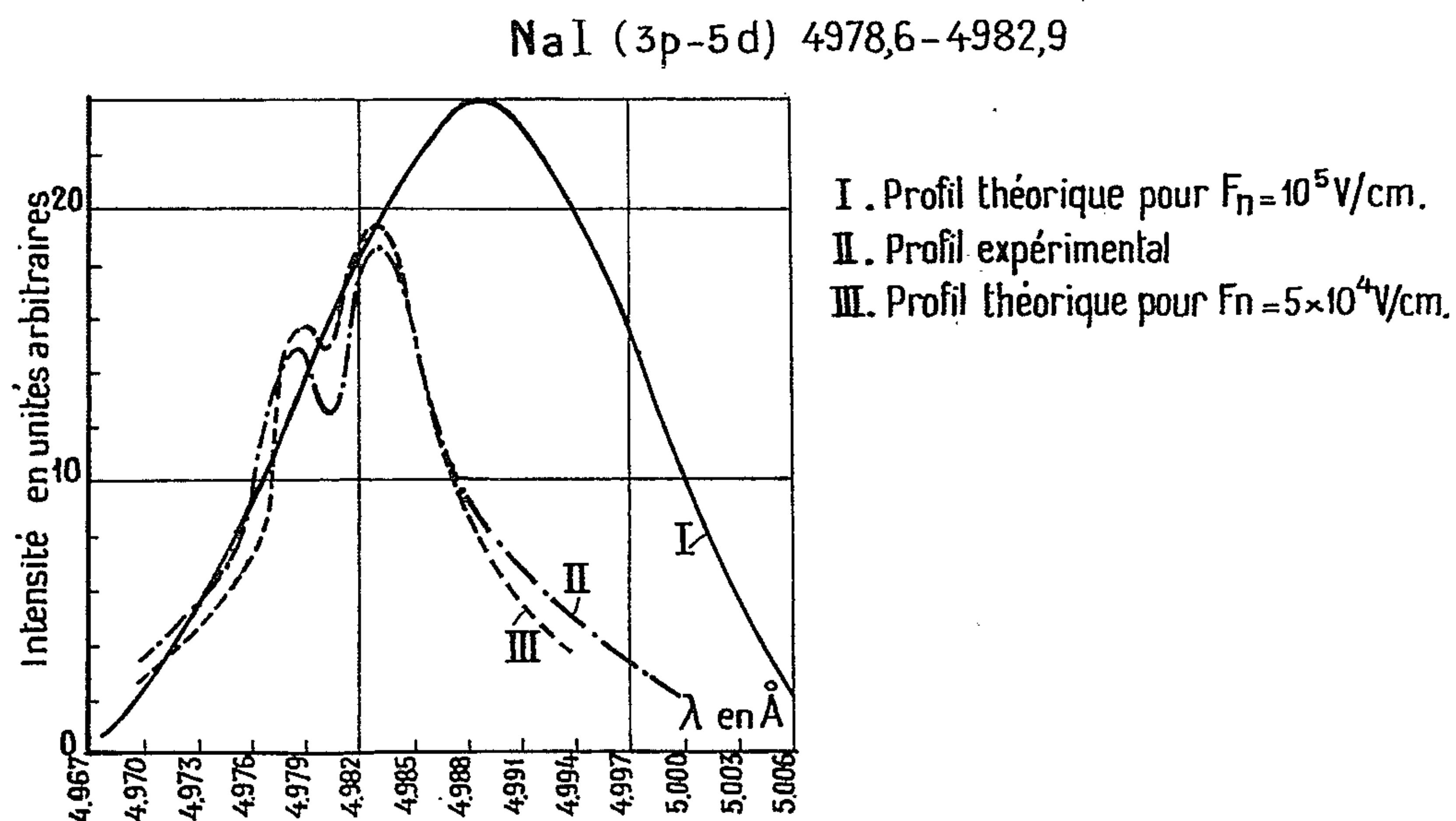
On a fait éclater une étincelle condensée (2 000 V, 0,03 μF) entre deux électrodes de sodium enfermées dans un ballon de 2 l, rempli d'hydrogène sous une pression de 60 cm de mercure. Dans ces conditions, le spectre contient les raies d'hydrogène et les doublets de Na I, fortement élargis par le champ intermoléculaire.

F_n peut être déterminé : 1° soit à partir de la valeur du déplacement de la limite de la série de Balmer; 2° soit à partir du contour d'une raie, H_β, par exemple. Dans le cas 1°, on peut se servir de la formule d'Inglis et Teller (1939) $\log N_e = 23,26 - 7,5 \log n$; $F_n = 2,61\, e N_e^{2/3}$, où N_e est la concentration électronique et n, le nombre quantique du niveau initial de la dernière raie observée. Cette relation fournit la valeur $F_n = 1,7.10^5$ V/cm. Nous avons également utilisé la relation $F_n = [1/2n^2 - 1/2(n+1)^2][e/3n^2 a_0^2]$ qui constitue une variante de la formule d'Inglis et Teller, convenant mieux aux champs élevés. Elle fournit la valeur $F_n = 1,5.10^5$ V/cm, un peu inférieure à la précédente.

Pour mettre en œuvre la seconde méthode, nous avons calculé le contour théorique de la raie H_β, en tenant compte à la fois du contour statistique de Holtsmark, valable seulement aux ailes de la raie, et du contour dû aux collisions avec les électrons (effet Lorenz-Weisskopf-Lindholm) qui fournit une importante contribution au voisinage du centre. Après plusieurs essais, nous avons obtenu un bon accord entre le contour observé et le contour calculé de H_β, pour une température de 15 000° K et $F_n = 10^5$ V/cm.

Pour le doublet $3p - 5d$ (4 979 — 4 983) du sodium, nous avons, tout d'abord, essayé de comparer les contours observé et calculé. Pour cela, nous avons admis $F_n = 10^5$ V/cm, valeur donnée précédemment. Avec les constantes de l'effet Stark, données par Poirot (1935) nous avons tracé séparément, les profils statistiques pour chaque composante du doublet. Le profil résultant (courbe I de la figure) présente l'aspect d'une raie élargie unique, contrairement à l'observation (courbe II de la figure). L'élargissement fourni par la théorie de Holtsmark serait donc trop important. Si l'on tient compte de l'élargissement additionnel dû aux chocs électroniques, on trouve encore un élargissement trop prononcé. Nous avons donc cherché, par approximations successives, un champ F_n plus petit que 10^5 V/cm, susceptible de reproduire le contour expérimental. On trouve finalement un accord satisfaisant avec l'expérience si l'on admet, dans le calcul du contour théorique, la valeur $F_n(\mathrm{Na}) = 5.10^4$ V/cm et une température électronique de 12 000° K Pour ce dernier contour, on a

tenu compte de l'élargissement apparent dû à la largeur finie de la fente du spectrographe. On constate, que dans ce cas, on obtient effectivement un dédoublement de la raie calculée (courbe III de la figure).



L'interprétation de cette contradiction entre les deux valeurs de F_n obtenues, l'une à partir du spectre H et l'autre à partir du spectre NaI, n'est pas immédiate. Nous avons indiqué précédemment (Colloque de Lund, 1954) que la théorie de Holtsmark-Lorenz fournit un élargissement exagéré des raies à n élevé de la série de Balmer.

Avant de conclure, on doit s'assurer que la réduction de la valeur de F_n, dans le cas du sodium, ne provient pas du fait que, dans une étincelle, les raies d'hydrogène sont émises avec une intensité plus grande au début de l'étincelle, lorsque la concentration électronique est élevée, alors que les raies du sodium sont surtout émises en phosphorescence, au moment où la concentration électronique est beaucoup plus faible. De nouvelles expériences, faites au spectrographe à miroir tournant, permettront de tenir compte de cet effet.

Un exposé plus détaillé paraîtra dans une autre publication.

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Les limites de la formation du verre.* Note (*) de Mme **Aniuta Winter**, présentée par M. Jean Cabannes.

Dans une Note précédente (1), on a mis en évidence le rôle prépondérant des électrons p dans l'établissement des liaisons d'un réseau vitreux.

(*) Séance du 2 mai 1955.

(1) *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 73.

En particulier, il fut établi que la vitrification est la plus facile quand le nombre d'électrons *p* divisé par le nombre des atomes est de 4, et cette règle fut vérifiée sur des verres simples ou complexes, composés des atomes dont chacun possède 4 électrons *p*.

Depuis, la vérification fut étendue aux verres tel que : PNF_2 (2), $PNCl_2$ (2), $PbCl_2$ (3), $SnCl_2$ (4), AlF_3 (4), PbI_2 (4), $PbBr_2$ (4) c'est-à-dire aux combinaisons vitrifiables composées des atomes dont aucun n'a 4 électrons *p*, mais qui sont associés de tel sorte que le nombre moyen d'électrons *p* par atome est de 4.

Quand on s'écarte de cette proportion optimum, la vitrification devient de plus en plus difficile.

Ce fait mentionné dans une Note précédente (1) a été, depuis, vérifié et précisé :

a. Lorsque le nombre d'électrons *p* par atome dépasse 4, la formation du réseau vitreux semble impossible; ainsi, on n'est pas arrivé à vitrifier les composés suivants : $SnCl_4$, $BiCl_3$, $SiCl_4$, $SbCl_5$, PCl_5, SbI_3, PBr_3, SbF_3.

b. La vitrification est possible quand le nombre d'électrons *p* par atome est inférieur à 4, mais ce nombre ne peut pas être inférieur à 2 (à l'exception des combinaisons contenant l'atome d'hydrogène dont la présence abaisse la proportion minimum permise d'électrons *p*).

Cette règle a été vérifiée, en particulier, sur une série de verres courants; à titre d'exemple, le tableau I donne les résultats obtenus en mélangeant en proportions différentes, SiO_2, Na_2O et CaO.

TABLEAU I.

Composition du verre (5)	SiO_2.	$Na_2O.2SiO_2$.	$Na_2O, 2CaO, 3SiO_2$.	$Na_2O.SiO_2$.	$3Na_2O, 2SiO_2$.	$2Na_2O, SiO_2$.
Nombre d'atomes	3	9	16	6	15	9
Nombre d'électrons *p*	10	24	42	14	32	18
Rapport du nombre d'électrons *p* au nombre d'atomes	3,3	2,66	2,63	2,33	2,1	2
	bons verres vitrifiant facilement			verres mous tendance à la dévitrification		le verre ne se forme plus

Il est à souligner que suivant l'expérience de l'auteur, toutes les combinaisons d'éléments contenant 4 électrons *p* extérieurs par atome ont vitrifié.

(2) K. H. SUN, *The Glass Industry*, 1946, p. 555.

(3) J. W. MELLOR, *A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry*, Longmans Green, London.

(4) Préparé par l'auteur.

(5) Les compositions des verres ont été principalement prises dans l'article N. J. KREIDL et W. A. WEYL, *The Glass Industry*, 23, (9), 1942, p. 337.

Par contre parmi des composés contenant entre 2 et 4 électrons « p » par atome, certains sont vitrifiables tandis que d'autres ne le sont pas. Les facteurs, qui dans ce cas décident de la formation du réseau vitreux, sont encore mal connus.

Le tableau II résume l'ensemble de ces résultats.

TABLEAU II.

Nombre d'électrons « p » par atome.	$p < 2$.	$2 < p < 4$.	$p = 4$.	$p > 4$.
Vitrification......	impossible (sauf en présence d'atome H)	conditionnelle	dans tous les cas	impossible

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Désintégrations de quelques éléments légers par des tritons étudiées par la méthode photographique.* Note (*) de M. **Pierre Cüer**, Mme **Denyse Magnac-Valette** et M. **Germain Baumann**, présentée par M. Francis Perrin.

Nous décrivons ci-dessous quelques désintégrations d'éléments légers plus rares que les désintégrations globales $^7Li + {}^3H \rightarrow 2\,{}^4He + 2n^1$ et $^6Li + {}^3H \rightarrow 2\,{}^4He + n^1$ précédemment étudiées et nous donnons un ordre de grandeur des sections efficaces de ces réactions. Quelques états faiblement excités de ^8Li, ^6He et ^{14}C sont confirmés ou proposés.

La méthode expérimentale est celle que nous avons déjà décrite ([1]), ([2]), ([3]) utilisant les réactions au sein de l'émulsion. Jusqu'à présent nous avons insisté sur le grand nombre de désintégrations du lithium et de l'azote donnant le plus souvent des neutrons et deux particules chargées. Nous avions cependant déjà mis en évidence la réaction $^6Li + {}^3H \rightarrow {}^7Li + {}^1H + 0{,}99$ MeV pour une énergie incidente égale à 2,7 MeV et qui semble avoir une section efficace bien plus faible qu'à 0,3 MeV ([4]).

Depuis nous avons trouvé un cas de réaction $^6Li + {}^3H \rightarrow {}^8Li^* + H^1$. Seule la réaction donnant l'état fondamental de ^8Li était connue ([5]), ([4]), ([6]). L'état excité que nous avons trouvé correspond à un niveau de $0{,}7 \pm 0{,}2$ MeV qui est probablement le même que celui trouvé par Gove et Harvey ([7]) à 1 MeV $\pm$ 0,2 avec $^7Li\,(d, p)\,{}^8Li^*$ et donné par ces auteurs comme incertain.

(*) Séance du 2 mai 1955.

([1]) Cüer et Magnac-Valette, *J. Phys. Rad.*, 13, 1952, p. 23-25.

([2]) Cüer et Magnac-Valette, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1049.

([3]) Cüer et Magnac-Valette, *J. Phys. Rad.*, 14, 1953, p. 15-16 S.

([4]) Allen, Almquist, Dewan et Pepper, *Phys. Rev.*, 96, 1954, p. 684.

([5]) Pepper, Allen, Almquist et Dewan, *Phys. Rev.*, 85, 1952, p. 155.

([6]) Moak, Good and Kunz, *Phys. Rev.*, 85, 1952, p. 928.

([7]) *Phys. Rev.*, 82, 1951, p. 658.

Nous avons de plus mis en évidence deux exemples de désintégration $^7Li + {}^3H \rightarrow {}^4He + {}^6He^*$. Le bilan pour l'état fondamental étant de 9,79 MeV, les états excités correspondant à chaque évènement sont à $1,6 \pm 0,6$ MeV et

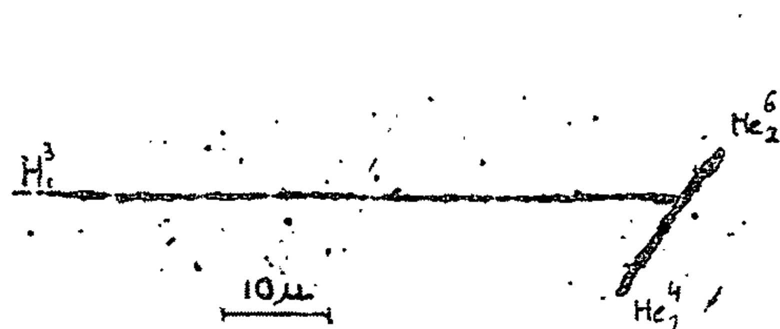


Fig. 1. — $^7Li + {}^3H \rightarrow {}^4He + {}^6He^* + 5,6$ MeV
$E_1 = 0,4$ MeV

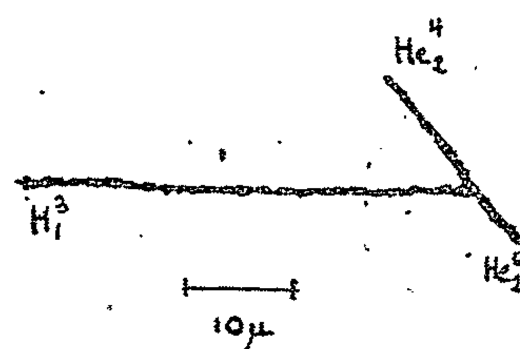


Fig. 2. — $^7Li + {}^3H \rightarrow {}^4He + {}^6He + 8,2$ MeV
$E_1 = 1,3$ MeV

Les traces des α paraissent plus courtes sur les photographies où elles s'enfoncent.
Observatrice : M[lle] Douvier.

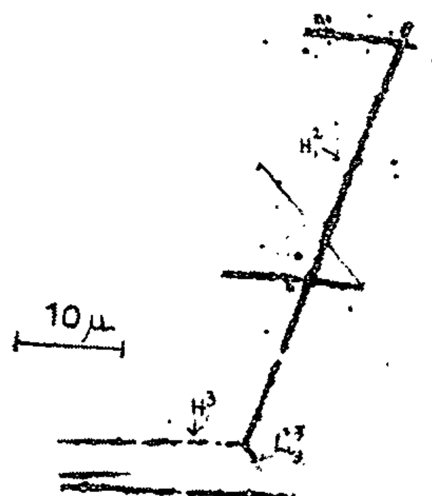


Fig. 3. — $^6Li + {}^3H \rightarrow {}^7Li + {}^2H + 0.99$ MeV
$E_1 = 2,7$ MeV
Les traces qui coupent celle du deuton sont celles des tritons voisins.
Observateur : D. Lalire.

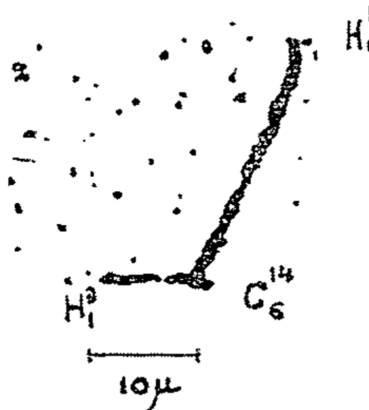


Fig. 4. — $^{12}C + {}^3H \rightarrow {}^{14}C^* + {}^1H - 1,5$ MeV
$E_1 = 3,3$ MeV
Le proton paraît très épais car il s'enfonce nettement dans l'émulsion.
Observatrice : N. Douvier.

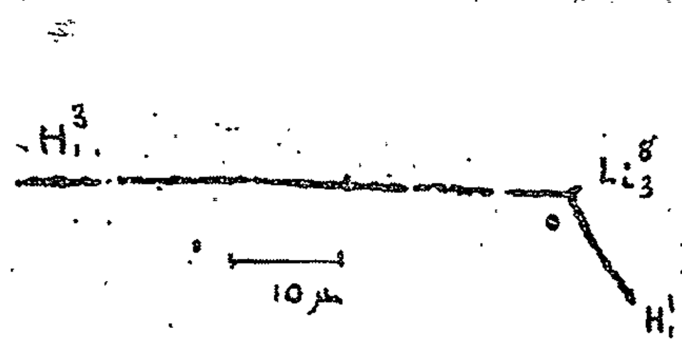


Fig. 5. — $^6Li + {}^3H \rightarrow {}^8Li^* + {}^1H + 0,10$ MeV
$E_1 = 1,1$ MeV
Observatrice : N. Douvier.

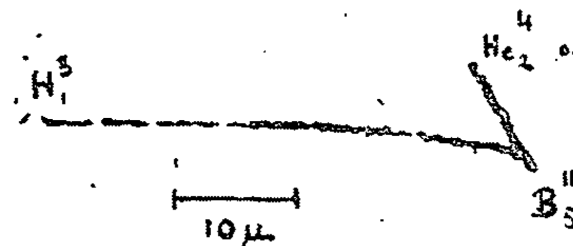


Fig. 6. — $^{12}C + {}^3H \rightarrow {}^{11}B + {}^4He + 3,85$ MeV
$E_1 = 1,4$ MeV
Observatrice : N. Douvier.

$4,2 \pm 0,5$ MeV. Le premier état excité avait été trouvé à l'aide d'une autre méthode expérimentale par Allen et ses collaborateurs [4]. Jusqu'à ce jour, le deuxième état n'avait pas été mis en évidence. Les deux niveaux ont une vie moyenne supérieure à 10^{-12} s, par rapport à la désintégration en neutrons, à moins qu'ils ne retombent par émission d'un γ sur le niveau fondamental, processus indiscernable dans la plaque.

Enfin, nous avons trouvé trois désintégrations du carbone, deux du type $^{12}C + {}^{3}H \rightarrow {}^{4}He + {}^{11}B + 3,85$ MeV le bore étant laissé dans l'état fondamental et une du type $^{12}C + {}^{3}H \rightarrow {}^{1}H + {}^{14}C^{*}$, ^{14}C étant laissé dans l'état excité de 6,10 MeV. La deuxième réaction seule était connue [8] mais la méthode utilisée ne permettait pas de donner le niveau du noyau résiduel.

Toutes les réactions décrites ici ont une section efficace inférieure ou égale à 10^{-2} barn excepté les réactions $^{6}Li + {}^{3}H \rightarrow {}^{8}Li^{*} + {}^{1}H$ et $^{12}C + {}^{3}H \rightarrow {}^{14}C^{*} + {}^{1}H$ qui ne peuvent être remarquées dans nos plaques que pour certaines directions favorables des moments et une valeur élevée de l'énergie incidente, le bilan étant endothermique ou nul.

La réaction $^{12}C + {}^{3}H \rightarrow {}^{1}H + {}^{14}C$ fondamental $+ 4,63$ MeV serait au contraire très visible et n'a pas été trouvée. Nous estimons que sa section efficace est nettement inférieure à $5 \cdot 10^{-3}$ barn pour des énergies comprises entre 1 et 3 MeV.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Contribution à l'étude des complexes argenti-thiosulfate.* Note (*) de MM. **Henri Chateau** et **Jacques Pouradier**, présentée par M. Paul Pascal.

On confirme l'existence de l'ion complexe argenti-thiosulfate $S_2O_3Ag^-$. La constante de dissociation à 70° est $3,6 \cdot 10^{-8}$.

Dans une publication antérieure [1] nous avons montré qu'il existe à la température ordinaire trois ions complexes argenti-thiosulfate. Les formules de deux d'entre eux $(S_2O_3)_3Ag^{5(-)}$ et $(S_2O_3)_2Ag^{3(-)}$ avaient pu être déterminées mais celle du troisième était proposée avec réserve. Le comportement des solutions diluées contenant des quantités moléculaires approximativement équivalentes de thiosulfate de sodium et de nitrate d'argent avait conduit à attribuer à ce complexe la formule générale $(S_2O_3)_pAg_p^{p(-)}$ et probablement $S_2O_3Ag^-$.

Pour prouver l'existence de l'ion $S_2O_3Ag^-$ on a repris ces essais en recherchant les conditions expérimentales favorisant son étude. Afin de

(8) Pool, Kundu, Weiler et Donaven, *Phys. Rev.*, 82, 1951, p. 305.

(*) Séance du 2 mai 1955.

(1) H. Chateau et J. Pouradier, *Sc. Ind. Phot.*, [2], 24, 1953, p. 129.

diminuer l'influence des complexes $(S_2O_3)_3Ag^{5(-)}$ et $(S_2O_3)_2Ag^{3(-)}$ il est nécessaire d'opérer en solution étendue, la dilution ayant pour effet d'augmenter la concentration relative de l'anion complexe le plus riche en argent. D'autre part une augmentation de température diminue très souvent la stabilité des ions complexes mais cette baisse est généralement d'autant plus faible que le complexe est moins riche en anions complexant car la chaleur de formation est plus petite. Un exemple est fourni par les complexes $Br_5Ag^{4(-)}$ et $Br_3Ag^{2(-)}$ (²). Dans ces conditions on a intérêt à effectuer les mesures à température élevée.

La technique opératoire employée est celle précédemment décrite (¹). A 70° on ajoute progressivement une solution titrée de nitrate d'argent à des solutions de thiosulfate de sodium de concentrations variant suivant les essais entre 2.10^{-5} et 10^{-2} M. La formation de complexes est suivie potentiométriquement à l'aide d'une électrode de sulfure d'argent. Si dans ces conditions il ne se forme qu'un seul complexe de formule $(S_2O_3)_mAg_n^{(2m-n)(-)}$ ou si ce complexe est nettement prépondérant le coefficient n est déterminé d'après le début des courbes potentiométriques par la relation

$$\log(NO_3Ag) = n \log[Ag^+] + A,$$

où l'on représente par :

(NO_3Ag), la concentration totale en argent ajouté;

$[Ag^+]$, l'activité des ions argent libres;

A, une constante dépendant de la concentration en thiosulfate et de la température.

Cette relation n'est valable que pour de faibles additions de NO_3Ag c'est-à-dire dans le domaine où la concentration en thiosulfate libre peut être considérée comme constante.

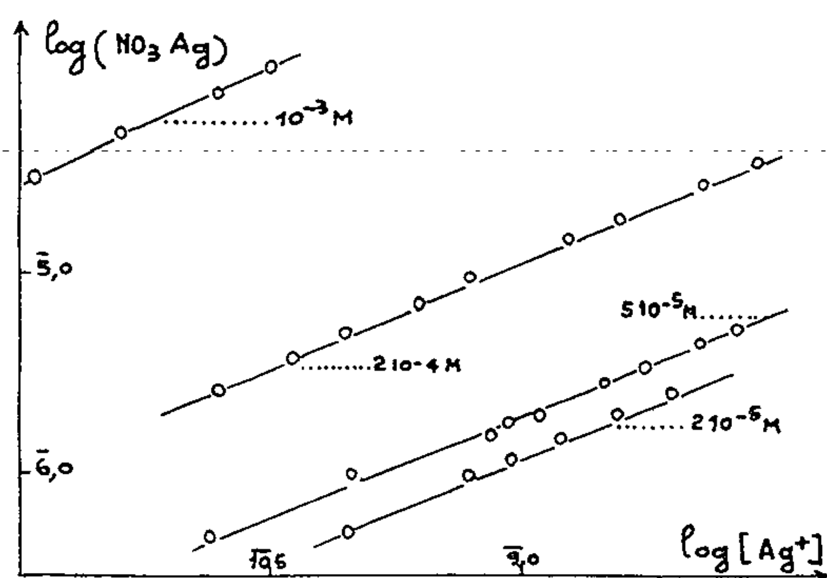


Fig. 1.

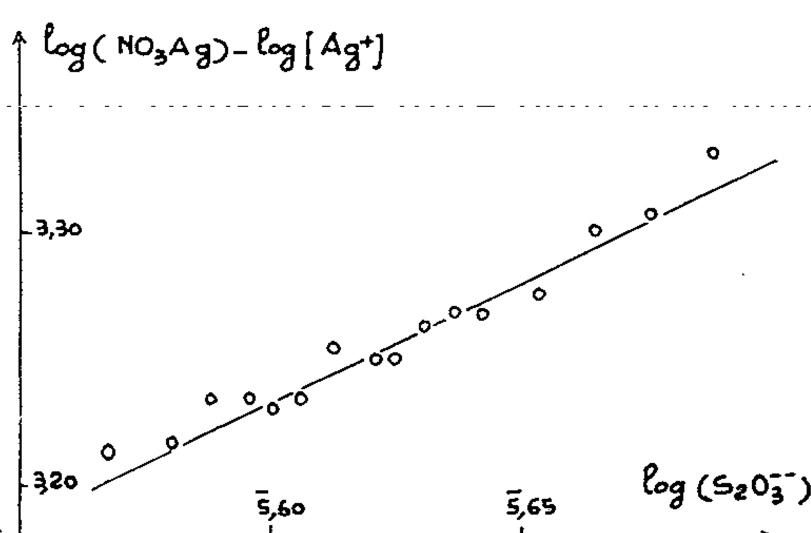


Fig. 2.

La figure 1 représente les variations de $\log(NO_3Ag)$ en fonction de $\log[Ag^+]$ pour quelques titrages correspondant à des concentrations initiales en thiosul-

(²) J. POURADIER, A. M. VENET et H. CHATEAU, *J. Chim. Phys.*, 51, 1954, p. 375.

fate comprises entre 2.10^{-5} et 10^{-3} M. L'alignement des points expérimentaux suivant des droites de pentes voisines de 1 montre qu'il existe un ou plusieurs complexes dont le coefficient n est égal à 1.

Pour calculer m on porte les variations de $\log(NO_3Ag) - n\log[Ag^+]$ en fonction du logarithme de la concentration en thiosulfate libre. S'il n'y a qu'un seul complexe on doit obtenir une droite de pente m. La concentration en thiosulfate complexé est calculée par approximations successives, la valeur adoptée pour m devant être égale à celle déduite de la pente de la droite. La figure 2 représente dans le système de coordonnées précisé au début du paragraphe les résultats correspondant à une solution 5.10^{-5} M en thiosulfate de sodium. Ceux-ci définissent une droite de coefficient angulaire 0,95. Aux incertitudes expérimentales près on peut poser $m = 1$.

La formule du complexe prépondérant dans cette solution est donc $S_2O_3Ag^-$.

Pour des concentrations en thiosulfate plus élevées, jusqu'à 10^{-3}M compris, on n'obtient pas de relation linéaire et les résultats s'expliquent quantitativement par la coexistence des deux complexes $S_2O_3Ag^-$ et $(S_2O_3)_2Ag^{3(-)}$. A ces concentrations la présence du complexe $(S_2O_3)_3Ag^{5(-)}$ n'est pas décelable.

D'après tous ces résultats les constantes de dissociation à 70° des complexes $S_2O_3Ag^-$ et $(S_2O_3)_2Ag^{3(-)}$ ont été trouvées égales respectivement à $3,6.10^{-8}$ et $2,5.10^{-12}$. Pour ces calculs on a utilisé les valeurs du potentiel normal de l'électrode d'argent et du potentiel de l'électrode molale au calomel déterminées précédemment ([2]), ([3]).

Rappelons qu'à 20° la constante de dissociation du complexe $(S_2O_3)_2Ag^{3(-)}$ est $3,5.10^{-14}$ et celle du complexe $S_2O_3Ag^-$ $1,5.10^{-9}$.

Dans ces conditions, en supposant que les chaleurs de formation de ces deux ions complexes soient indépendantes de la température entre 20 et 70°, on trouve par application de l'équation de van't Hoff

$$Q_{2-1} = 17\,600 \text{ cal} \qquad \text{et} \qquad Q_{1-1} = 13\,100 \text{ cal.}$$

THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE. — *Détermination des chaleurs de formation des oxydes de cuivre.* Note (*) de M. **Daniel Balesdent**, présentée par M. Frédéric Joliot.

L'étude de la dissociation des oxydes de cuivre en présence d'or, jointe à des mesures potentiométriques de l'activité du cuivre dans l'alliage, avait conduit à adopter ([1]) pour les chaleurs de formation des oxydes de cuivre des valeurs très différentes de celles qui sont généralement admises. Cette différence

---

([3]) H. Chateau, *J. Chim. Phys.*, 51, 1954, p. 590.

(*) Séance du 2 mai 1955.

([1]) P. Chiche, *Ann. Chim.*, 7, 1952, p. 361-398.

provient certainement des erreurs commises dans l'évaluation des activités par la méthode électrochimique ([2]). Depuis, par une méthode toute différente, nous avons en effet déterminé les activités du cuivre dans les alliages or-cuivre ([3]) et ces valeurs, jointes à celles des pressions de dissociation des oxydes de cuivre en présence d'or, mesurées par Chiche ([1]), fournissent, pour les chaleurs de formation standard des oxydes de cuivre, des nombres très voisins de ceux adoptés par le Bureau of Standard.

Soient les deux réactions :


(I) $2Cu_2O \rightleftharpoons 4Cu + O_2$


(II) $2CuO \rightleftharpoons 2Cu + O_2$

dont les constantes d'équilibre K_I et K_{II} sont respectivement liées aux pressions d'oxygène p_{O_2} et aux activités a du cuivre dans l'alliage or-cuivre par :

$$K_I = p_{O_2} a^4 \quad \text{et} \quad K_{II} = p_{O_2} a^2.$$

Chiche ayant mesuré, à différentes températures, les pressions p_{O_2} en fonction du titre N en cuivre de l'alliage, nous avons fait correspondre à chaque valeur de N, à la température T, l'activité a fournie par la relation établie précédemment par voie expérimentale ([3])

$$RT \log a = RT \log N - (7\,500 + 0{,}84\,T)(1-N)^2 - 350(1-N)^3 + 4\,250(1-N)^4.$$

On obtient ainsi les valeurs des constantes K, que l'on trouve bien indépendantes de N (3 à 7 valeurs), sauf celles correspondant à des titres N inférieurs à 0,06, valeurs que nous avons éliminées pour obtenir les moyennes portées ci-dessous.

t. °C	738.	785.	830.	870.	883.
$K_{I\,atm}$	$1,08.10^{-10}$	$6,15.10^{-10}$	$2,29.10^{-9}$	$6,37.10^{-9}$	$8,95.10^{-9}$
$K_{II\,atm}$	$1,46.10^{-7}$	$6,58.10^{-7}$	$2,16.10^{-6}$	$6,18.10^{-6}$	$8,43.10^{-6}$

Pour déduire, à partir de ces données, les chaleurs de formation des oxydes, nous avons conservé les valeurs que Chiche a employées pour les chaleurs spécifiques et les entropies standard des différents composés, sauf en ce qui concerne les entropies standard des oxydes de cuivre, qui ont été récemment l'objet de nouvelles mesures expérimentales : respectivement 22,44 et 10,16 pour Cu_2O ([4]) et CuO ([5]).

On obtient ainsi les chaleurs de formation standard de l'oxyde cuivreux $Q^0_{Cu_2O}$, comme moyenne de 28 valeurs, et de l'oxyde cuivrique Q^0_{CuO},

([2]) D. Balesdent et M. Dode, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2236.

([3]) D. Balesdent, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 760.

([4]) J. H. Hu et H. L. Johnston, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 4550-4551.

([5]) J. H. Hu et H. L. Johnston, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 2471-2473.

comme moyenne de 32 valeurs :

$$Q^0_{Cu_2O} = 40\,657 \text{ cal} \qquad \text{et} \qquad Q^0_{CuO} = 37\,543 \text{ cal}.$$

La moyenne des écarts fournit une erreur probable de 250 cal sur $Q^0_{Cu_2O}$ et de 150 cal sur Q^0_{CuO}. En ajoutant les erreurs dues aux incertitudes sur les entropies, on arrive à une incertitude de 600 cal sur $Q^0_{Cu_2O}$ et de 300 cal sur Q^0_{CuO}.

On peut alors déterminer la chaleur de réaction standard de la réaction :



$$\text{(III)} \qquad 4\,CuO = 2\,Cu_2O + O_2$$

$Q^0_{CuO/Cu_2O} = -68\,856$, valeur qui concorde avec l'excellente détermination $Q^0_{CuO/Cu_2O} = -68\,320 \pm 200$ que P. Assayag (⁶) a tirée de ses mesures, superposables à celles de Robert et Smith, jointes aux récentes entropies des oxydes de cuivre.

Il faut remarquer cependant que cette concordance des valeurs de Q^0_{CuO/Cu_2O} ne constitue pas une vérification de la méthode, puisque la constante

$$K_{III} = P_{O_2} = K^2_{II}/K_I$$

peut s'obtenir directement à partir des pressions d'oxygène que Chiche a mesurées à l'équilibre Cu_2O — CuO — alliage, pressions qui sont bien les mêmes que celles mesurées par Robert et Smith, ou Assayag, en absence d'alliage.

La valeur $Q^0_{CuO/Cu_2O} = -68\,320 \pm 200$ peut plutôt nous servir à limiter nos incertitudes sur les chaleurs de formation des oxydes de cuivre. La recherche des zones communes à

$$Q^0_{Cu_2O} = 40\,660 \pm 600,$$

$$Q^0_{CuO} = 37\,540 \pm 300 \qquad \text{et} \qquad -Q^0_{Cu_2O/CuO} = 4\,Q^0_{CuO} - 2\,Q^0_{Cu_2O} = 68\,320 \pm 200$$

permet de donner

$$Q^0_{Cu_2O} = 40\,800 \pm 500 \qquad \text{et} \qquad Q^0_{CuO} = 37\,500 \pm 250,$$

ces valeurs devant être liées par la relation

$$2\,Q^0_{CuO} - Q^0_{Cu_2O} = 34\,160 \pm 100.$$

Ces valeurs sont assez proches de celles données par le N. B. S., $Q^0_{Cu_2O} = 39\,840$ et $Q^0_{CuO} = 37\,100$, mais sont probablement meilleures. P. Chiche a souligné dans une étude bibliographique (⁷) que toutes les méthodes de détermination, indirectes, de ces chaleurs de formation, sont d'une mise en pratique très délicate ; presque toujours, ces méthodes ne donnent que la chaleur de formation de l'un des oxydes, l'autre s'obtenant par différence ; dans notre cas, au contraire, les chaleurs de formation des deux oxydes sont

(⁶) *Thèse*, Nancy, 1954.

(⁷) *Thermochemischer Untersuchungen*, Stuttgart, 1906.

obtenues de façon indépendante. Ainsi différents auteurs, utilisant des méthodes fort différentes, ont donné pour $Q^0_{Cu_2O}$ des valeurs variant de 34 000 à 43 000 et pour Q^0_{CuO} de 33 000 à 38 500 : on conçoit que le choix fait par le N. B. S. ait du être assez difficile. On peut remarquer que, parmi toutes ces valeurs, celles de Thomsen ([7]), $Q^0_{Cu_2O} = 40\,810$ et $Q^0_{CuO} = 37\,160$, sont les plus proches des notres.

Nous pensons ainsi que les valeurs les plus sures des chaleurs de formation standards des oxydes de cuivre sont :

$$Q^0_{Cu_2O} = 40\,800 \pm 500.$$
$$Q^0_{CuO} = 39\,500 \pm 250.$$

PHYSIQUE DES SURFACES. — *Mesure de la conductivité superficielle.* Note (*) de M. **Fernand Van Rutten**, présentée par M. Jacques Duclaux.

On mesure la conductivité superficielle de solutions aqueuses de HCl et de KCl dans des cellules très minces (verre de Bagneaux ou quartz) à l'aide d'un pont alternatif. Les valeurs obtenues sont indépendantes de la tension alternative, des dimensions des cellules et de la concentration des solutions. Elles ne dépendent que de la nature du solide et de la nature de l'électrolyte.

La résistance électrique d'un capillaire fin rempli d'un électrolyte ne vérifie pas la relation

$$\text{conductance} = \frac{\varkappa s}{l} \tag{1}$$

($\varkappa$, conductivité spécifique de l'électrolyte; s section du tube capillaire; l longueur), mais la relation

$$\text{conductance} = \frac{\varkappa s}{l} + \frac{\varkappa_s p}{l} \tag{2}$$

(p périmètre du tube). Cette relation contient un terme supplémentaire où entre la *conductivité superficielle* $\varkappa_s$ (qui s'exprime en ohms^{-1}).

Smoluchowski ([1]) envisagea le premier l'existence d'une conductivité superficielle, pour expliquer les écarts entre les résultats des expériences de Cruse ([2]) et de la théorie de l'électroosmose basée sur la couche double de Helmholtz.

Depuis, Mc Bain ([3]), White ([4]), Verlende ([5]), Rutgers ([6]) et d'autres ont

(*) Séance du 2 mai 1955.

([1]) *Physik Z.*, 6, 1905, p. 539.

([2]) *Physik Z.*, 6, 1905, p. 201-204.

([3]) *J. Amer. Chem. Soc.*, 51, 1929, p. 3291; *J. Phys. Chem.*, 34, 1930, p. 1033; 39, 1935, p. 331; *J. Colloïd Sc.*, 3, 1948, p. 45-51.

([4]) H. L. White et F. Urbain, *J. Phys. Chem.*, 36, 1932, p. 3152; 45, 1941, p. 560-573.

([5]) *Proc. Acad. Sc. Amsterdam*, 42, 1939, p. 764-775.

([6]) *Trans. Far. Soc.*, 36, 1940, p. 69; 43, 1947, p. 102.

déterminé les conductivités superficielles, soit directement par mesure de la résistance d'un capillaire, soit indirectement par mesure du potentiel d'écoulement et du potentiel électrocinétiqne avec application d'une relation donnée par Smoluchowski :

$$\frac{E}{P} = \frac{D\zeta}{4\pi\eta\varkappa\left(1 + \frac{2\varkappa_s}{r\varkappa}\right)} \tag{3}$$

(E, potentiel d'écoulement; P, pression; D, constante diélectrique; ζ, potentiel électrocinétique; η, viscosité; r, rayon du capillaire).

Les résultats trouvés par ces divers auteurs ne sont pas concordants.

Nous avons repris ces mesures pour des solutions de HCl et de KCl en contact avec du quartz et avec du verre de Bagnaeux.

Nous avons utilisé des cellules (*fig.* 1) constituées de deux plaques en verre ou en quartz, optiquement planes. Ces plaques sont séparées par une lamelle de mica clivé et paraffiné, dans laquelle un canal est découpé. La paraffine chauffée fond et colle le mica au verre. On a pu ainsi réaliser des cellules de diverses épaisseurs (minimum atteint : 7,6 μ). L'épaisseur est déterminée à l'interféromètre, la largeur sous le microscope, la longueur au palmer.

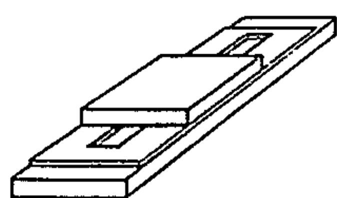


Fig. 1.

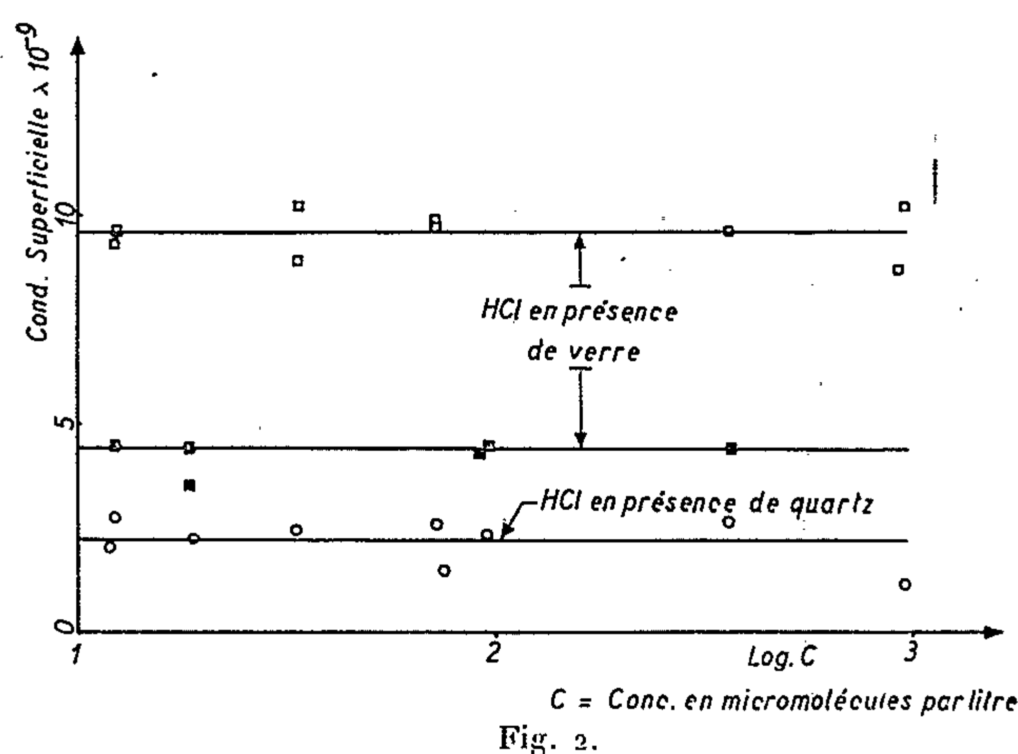


Fig. 2.

Le nettoyage se fait au moyen d'un mélange de $KClO_3$ et de H_2SO_4 concentré préférable au sulfochromique qui laisse sur le verre des ions qui désorbent lentement.

Les solutions de HCl et de KCl sont faites dans de l'eau tridistillée privée de CO_2. On élimine par moussage les traces d'impuretés capillairement actives.

Les mesures de la résistance des cellules sont faites au moyen d'un pont à courant alernatif, branché sur le secteur par l'intermédiaire d'un transformateur à écran électrostatique. Les capacitances de fuite sont équilibrées au

moyen d'une terre de Wagner et de deux condensateurs variables, en dérivation sur la cellule et sur la résistance variable.

La cellule est reliée au pont au moyen d'électrodes d'argent chloruré plongeant dans deux grosses gouttes de la solution se trouvant à chaque extrémité de la partie capillaire.

Le pont sert aussi à contrôler, à l'aide de cellules cylindriques de grande section, la valeur de la conductivité spécifique des solutions étudiées.

Les mesures ainsi réalisées nous ont donné les résultats suivants :

1° Les valeurs de la conductivité superficielle sont bien indépendantes de la tension alternative appliquée durant la mesure. On a fait varier cette tension de 1 à 12 V.

2° Pour un électrolyte donné, de concentration donnée, en présence d'un solide donné, la relation (2) conduit bien à une valeur constante de la conductivité superficielle, si l'on fait varier dans les limites expérimentales les caractéristiques des cellules.

3° Pour une cellule faite d'un *solide donné,* la conductivité superficielle des diverses solutions d'un *électrolyte donné* est *constante* et *indépendante de la concentration*. Les concentrations en HCl et en KCl variaient de M/100 000 à M/1 000; la mesure de la conductivité superficielle devient trop imprécise pour les solutions plus concentrées.

Cette constance, toujours retrouvée dans nos mesures, paraît bien établie (*fig.* 2).

Ce résultat est en contradiction avec ceux donnés par les divers chercheurs qui tous obtiennent un accroissement de la conductivité superficielle lorsque la concentration croît.

Signalons cependant que, dans certains cas, les conductivités superficielles se répartissent, suivant les expériences, autour de *deux valeurs* nettement différentes, toutes deux indépendantes de la concentration (cas du verre vis-à-vis de HCl, *fig.* 2). Nous n'avons actuellement aucune interprétation à proposer pour cette particularité.

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur la force électromotrice de filtration.* Note de M. **Luc-Henry Collet**, présentée par M. Eugène Darmois.

L'écoulement d'une solution électrolytique à travers une membrane poreuse provoque de part et d'autre de celle-ci une différence de potentiel électrique (Quincke, 1859), proportionnelle à la pression responsable de la filtration, indépendante de l'épaisseur et de la surface de la membrane, ainsi que du rayon de ses pores, ce que montre l'expérience faite avec des tubes capillaires (Zöllner, 1873; Dorn, 1880); elle est en général de l'ordre de quelques centièmes de volt, mais peut atteindre plusieurs volts pour les solutions diluées et des filtres très fins.

De même que pour l'électroosmose, Quincke (1861) *supposa* que ce phénomène était dû à la formation d'une double couche électrisée au contact de la solution et de la paroi solide, le liquide filtré entraînant avec lui sa portion de double couche. Helmholtz (1879) développa la théorie et obtint pour expression du potentiel V d'écoulement, supposé laminaire, sous la pression P :

$$V = P\frac{\varepsilon\zeta}{4\pi\eta\chi},$$

η étant la viscosité, χ la conductibilité, ε la constante diélectrique de la solution, et ζ le potentiel de la double couche.

Osmose électrique et potentiel d'écoulement apparaissent ainsi comme fondamentalement réciproques. Or, il y a quelques années, M. E. Darmois ([1]) a fait remarquer que l'électroosmose pouvait très bien s'expliquer à partir des faits connus. Nous avons développé cette idée que l'hydratation des ions doit jouer un rôle prépondérant dans ce phénomène qui accompagne ainsi naturellement l'électrolyse ([2]).

Nous voudrions montrer que l'apparition d'une f. é. m. de filtration peut aussi s'expliquer sans faire appel à de nouvelles hypothèses. Les phénomènes de surface jouent certainement un grand rôle lorsque le système est très divisé (adsorption sélective des ions, conductibilité superficielle de la membrane, etc.) et la « double couche », si elle existe, doit être rangée parmi ceux-ci.

Mais, d'une manière tout à fait générale, l'écoulement d'une solution électrolytique à travers une membrane poreuse doit faire apparaitre une force électromotrice. En effet, aux extrémités du capillaire existe nécessairement un *régime transitoire*, dans lequel les molécules du solvant, d'abord au repos, prennent la vitesse d'écoulement et les ions ne peuvent suivre ce mouvement qu'avec un certain *traînage, inégal pour l'anion et le cation.* Il en résulte une hétérogénéité de charge provoquant une variation de potentiel, telle que s'établisse un état stationnaire.

Bornons-nous à poser les équations les plus générales du problème mécanique en supposant que l'on puisse assimiler les ions hydratés à des sphères dont $r_\pm$, $v_\pm$, $m_\pm$, $e_\pm$ désignent respectivement les rayons, les vitesses, les masses et les charges, les nombres d'hydratation $n_\pm$ s'introduisant lorsque, l'on exprimera les $r_\pm$ et les $m_\pm$; soit V le potentiel d'un élément de volume de la solution, contenant N_+ cations et N_- anions. Écrivons que le flux des particules est conservatif; on a pour tout élément de volume

$$\operatorname{div}(N_+\vec{v}_+) = 0, \tag{1}$$

$$\operatorname{div}(N_-\vec{v}_-) = 0. \tag{2}$$

([1]) *Comptes rendus*, **227**, 1948, p. 339.

([2]) *J. Chim. Phys.*, **49**, 1952, p. C 65.

Le potentiel est donné en fonction de la densité de charge par l'équation de Poisson

$$\Delta V + \frac{4\pi}{\varepsilon}(N_{+}e_{+} + N_{-}e_{-}) = 0. \tag{3}$$

Enfin les vitesses seront fournies par les équations de la mécanique. Les ions sont soumis :

a. à la force d'entraînement du milieu qui est proportionnelle à leur vitesse relative (loi expérimentale). On peut toujours l'écrire sous la forme de Stokes, à condition d'y introduire un rayon fictif $r^{*} = \varphi(r_{\pm})$ qui pourrait être donné par le calcul de Born. La vitesse d'entraînement $\vec{v}_{p}$ satisfait à la loi de Poiseuille si l'écoulement est laminaire; il faut noter que son expression soulève de grandes difficultés *aux bouts* du capillaire;

b. à une force de « dissipation » $\vec{F}_{\pm}$ qui sera donnée par l'analyse des phénomènes, mais qui est faible devant la force d'entraînement. Elle doit comprendre principalement une diffusion radiale due à la non-uniformité des concentrations (forte densité d'électrolyte au voisinage des parois, répartition parabolique des vitesses, etc.). Ceci montre que le phénomène est très complexe et que la théorie de la double couche, si perfectionnée soit-elle, est physiquement trop insuffisante;

c. au champ électrique.

On aura donc

$$m_{+}\frac{d}{dt}\vec{v}_{+} = 6\pi\eta r_{+}^{*}(\vec{v}_{p} - \vec{v}_{+}) - \vec{F}_{+} - e_{+}\,\overrightarrow{\text{grad}}\,V, \tag{4}$$

$$m_{-}\frac{d}{dt}\vec{v}_{-} = 6\pi\eta r_{-}^{*}(\vec{v}_{p} - \vec{v}_{-}) - \vec{F}_{-} - e_{-}\,\overrightarrow{\text{grad}}\,V. \tag{5}$$

Les conditions aux limites s'établissent aisément en remarquant que la solution filtrée est neutre et a la concentration initiale (lois expérimentales). On a ainsi cinq équations entre les cinq inconnues $N_{\pm}$, $v_{\pm}$, V, dont le potentiel seul nous intéresse. Malheureusement le calcul est inextricable. Il importait pourtant d'exposer ce processus physique dont il faudrait, nous semble-t-il, tenir compte puisqu'il est *inévitable*.

Dans le cas particulier des membranes très fines, les dimensions des ions hydratés n'étant plus négligeables devant celles de leurs pores, le phénomène général qui vient d'être exposé s'estompe devant un effet de *perméabilité préférentielle*, la membrane se comportant alors comme un véritable crible ionique. L'écoulement n'est plus laminaire, du moins pour l'électrolyte dont la concentration change dans le filtrat. Il est alors facile d'établir une théorie élémentaire, tant du potentiel d'écoulement que de l'électroosmose dans ces membranes, qui satisfasse aux relations expérimentales.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Allongement discontinu des austénites soumises à l'essai de traction ordinaire à hautes températures.* Note de M. **Xavier Waché**, présentée par M. Pierre Chevenard.

L' « allongement par saccades » des métaux essayés à la traction, constaté de façon rudimentaire il y a plus de 60 ans dans les usines qui préparaient des austénites carburées au manganèse ou au nickel-chrome, étudiée avec soin en 1909 par A. Le Chatelier [1] sur des aciers déformés entre 80 et 200° est apparu digne de retenir l'attention des métallographes le jour où A. Portevin et F. Le Chatelier [2] l'ont mis en évidence sur un alliage léger, soumis à la traction après hypertrempe et avant tout revenu. Ce phénomène, désormais désigné sous les noms de ces deux chercheurs, apparaît, en effet, comme un révélateur d'une phase hors d'équilibre physicochimique, comme un critère propre à caractériser le degré de cette instabilité.

Comme exemple, je me bornerai à citer les travaux de Ch. Boulanger [3] et de E. Herzog [4], sur les aciers doux dont la ferrite contient du carbone, de l'azote, de l'oxygène en solution solide sursaturée, de l'aluminium, du titane, du vanadium, etc., affectant cette instabilité. Leurs expériences, en effet, effectuées avec les micromachines Chevenard ont montré l'avantage des machines à faible inertie pourvues d'un dynanomètre à ressort.

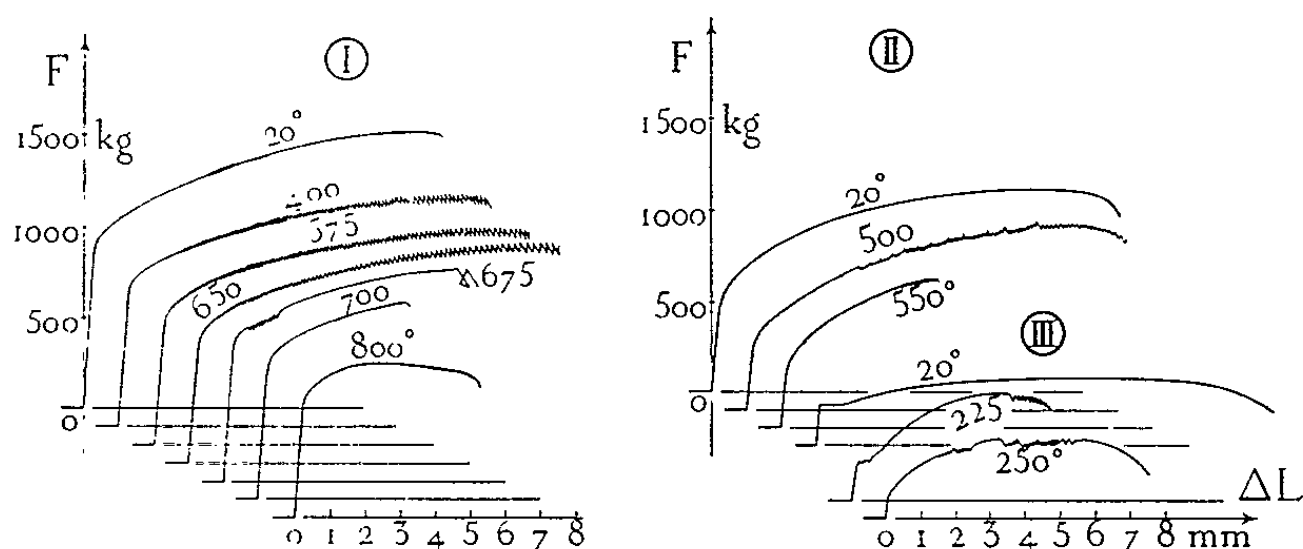
De mon côté, je me suis proposé d'appliquer cette méthode d'investigation à des alliages austénitiques. Déjà, pour ceux dont l'emploi industriel s'effectue à température basse ou moyenne, il est précieux d'analyser les réactions physicothermiques qui s'effectuent durant qu'on façonne l'alliage sous le laminoir, la presse ou le pilon : or, on sait combien les effets de la température sur les phénomènes de transformation sont accélérés par une intervention mécanique. A plus forte raison, cette connaissance est-elle nécessaire lorsqu'il s'agit d'alliages tenaces à chaud, qu'il est impossible de considérer comme physicochimiquement inertes au cours de leur vie industrielle, mais au sein desquels se parachèvent les traitements thermiques appliqués au cours de la fabrication.

Or, la *méthode d'analyse physicothermique*, fondée sur le phénomène de Portevin et Le Chatelier est l'une des plus simples et l'une des plus significatives qu'on puisse concevoir. Pour la mettre en œuvre, j'ai trouvé avantageux d'utiliser la machine de traction, dite moyenne, du même

---

(1) *Rev. Métallurgie*, n° 6, 1909, p. 914-917.
(2) *Comptes rendus*, 176, 1923, p. 507.
(3) *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 2026.
(4) *Corrosion et Anticorrosion*, mars-avril 1954, p. 58-62.

inventeur ([5]). Cette machine à ressort-dynanomètre et à enregistreur graphique est pourvue d'un four à régulateur capable de maintenir à mieux qu'à 1 degré près une température inférieure à 1000°. L'allongement de l'éprouvette et la flèche de l'anneau sont composés en un diagramme par un trépied amplificateur à aiguille, dont les trois pointes forment un triangle rectangle. Tout cédage brusque de l'éprouvette fait tourner instantanément le trépied autour de l'hypoténuse et la plume inscrit un tiret dirigé du haut vers le bas et de la gauche vers la droite. Les diagrammes groupés dans la figure ont été enregistrés avec une vitesse de traction égale à 2 mm/mn.



Ceux du groupe (I) concernent un alliage nickel-chrome 80-20, rendu apte au durcissement structural par une double addition de titane (2,5 %) et d'aluminium (1,2 %), essayé après hypertrempe à 1080° et revenu à 710°, aux températures indiquées au droit des courbes. Sous cet état, l'alliage accuse, par les hâchures du graphique force-allongement, un domaine d'instabilité étendu de 400 à 700°. Dans le cas d'un *élinvar* (C 0,69; Ni 34,3; Cr 10,0; W 3,3 %) étiré après hypertrempe [groupe (II)], la précipitation de carbure, accusée par les hachures et confirmée par l'analyse thermomagnétique, débute 125 à 150 degrés plus bas que si le revenu était exempt de toute intervention mécanique ([6]). Quant aux courbes du groupe (III) obtenues avec le fer Armco, elles s'apparentent d'assez près aux courbes des aciers doux pour dispenser de tout commentaire.

Les courbes du premier groupe appellent une importante remarque. Si on applique l'essai de traction à chaud, après trempe à haute température, à un 80-20 exempt de carbone comme de toute addition durcissante, on observe des hachures bien caractérisées. Ce phénomène est donc propre à révéler d'autres états instables que celui de la solution

([5]) P. Chevenard, *Rev. Métallurgie*, 33, 1936, p. 280-287.

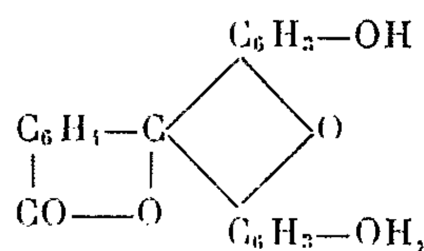
([6]) P. Chevenard, *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 1144; 199, 1934, p. 861; P. Chevenard et X. Waché, *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 261 et p. 877; P. Chevenard et X. Waché, *Schweizer Archiv für angewandte Wissenschaft und Technik*, 18, 1952, p. 127-136

solide sursaturée maintenue hors d'équilibre par hypertrempe; il met aussi en évidence l'état désordonné de la solution nickel-chrome obtenue par chauffage et stéréotypé par refroidissement rapide. Ce fait conduit à étendre les anciennes conceptions sur le durcissement dit structural aux états plus ou moins désordonnés obtenus par des interventions à la fois thermiques et mécaniques. M. Chevenard et moi nous préparons à faire connaître prochainement notre pensée commune sur ce point.

CHROMATOGRAPHIE. — *Une chromatographie, sur papier, de l'uranium.* Note (*) de Mlle **Colette Soye**, présentée par M. Louis Hackspill.

Identification de l'uranium dans un mélange de cations et d'anions en solution, contenant jusqu'à 100 fois moins d'uranium, par chromatographie sur papier à l'aide de solutions hydroalcooliques de fluorescéine comme éluant. Limite de sensibilité 0,1 γ.

La fluorescéine,



et son dérivé sodé, l'uranine, $C_{20}H_{10}O_5Na_2$, donnent avec l'ion uranyle UO_2^{++}, plusieurs complexes que j'ai mis en évidence par une étude spectrographique qui fera l'objet d'une prochaine publication.

Parmi ceux-ci, plusieurs contiennent de cinq à trois molécules de fluorescéine pour un atome d'uranium et sont très solubles.

Un précipité se forme vers pH 4,8. C'est une poudre rouge saumon vif contenant un atome d'uranium pour une molécule de fluorescéine. Il est assez soluble dans l'alcool avec une coloration jaune orangé non fluorescente, soluble en jaune sans fluorescence dans les acides, un peu plus soluble dans l'eau que la fluorescéine, en donnant une solution fluorescente qui ne réagit pas au ferrocyanure de potassium.

Ce produit m'a déjà servi à caractériser l'uranium soit seul, soit dans une microséparation du fer et de l'uranium sur colonne de talc de 2 mm de diamètre [1].

Récemment, M. Nagesvara Rao et M. Bh. S. V. Raghava Rao ont décrit un précipité analogue soluble dans le chloroforme pour caractériser l'uranium [2].

La chromatographie sur papier, décrite dans cette Note, est ascendante.

(*) Séance du 2 mai 1955.

(1) *Diplôme d'Études supérieures*, juillet 1947.

(2) *Fresenius Zeischrift*, 142, n° 3, 1954, p. 161.

Elle est faite dans des récipients cylindriques fermés à leur partie supérieure par un couvercle, contenant au fond l'éluant et dans lesquels sont suspendues les bandes de papier pour chromatographie Arches 302, ayant de 3 à 5 cm de large et de 15 à 45 cm de long.

Le problème consiste à séparer l'uranium d'un mélange de cations et d'anions en solution : fer, uranium; fer, cuivre, uranium; fer, cuivre, chrome, plomb, arsenic, bismuth, sodium, contenant jusqu'à 100 fois moins d'uranium que des autres cations; minerais dissous par l'eau régale (samarskite, euxénite, yttrotantale). Le pH de ces solutions est généralement très inférieur à 1.

Deux méthodes sont employées : dans la première, les bandes de papier sont imprégnées de réactif avant la chromatographie; dans la seconde, le papier reste sans préparation.

Dans les deux méthodes, la goutte de mélange (8 mm^3) est déposée à 3 cm de l'extrémité inférieure de la bande de papier qui trempe sur 3 mm environ dans l'éluant.

1. La solution de base avec laquelle on prépare l'éluant et le bain servant à imprégner le papier est une solution saturée de fluorescéine dans un mélange à volumes égaux d'eau et d'éthanol, étendue de moitié par le même solvant. Le pH de cette solution est 4,30.

L'éluant et le bain se préparent simplement en ajustant le pH de cette solution à une valeur convenable soit avec NO_3H, soit avec NH_4OH. Les pH de l'éluant et du bain sont généralement différents.

Le pH du mélange de sels dans lequel on recherche l'uranium doit être ramené entre pH 2 et 3 avec de l'ammoniaque; on ajoute à ce mélange 2 à 5 % de $ClNH_4$, NO_3NH_4 ou $SO_4(NH_4)_2$, suivant les cas.

Avec cette méthode, on peut suivre la séparation des constituants du mélange. Le chromatogramme se révèle en séchant; il est généralement plus net encore humide que complètement sec, sauf pour de très faibles quantités d'uranium.

La tache de l'uranium apparaît comme un arc ogival ou un fer de lance rose vif compris entre la tache étirée du fer, brune ou violette, à l'endroit du dépôt de la goutte, et celle du cuivre, allongée, jaune ou brun rosé.

On sépare 0,1 γ d'uranium de 100 γ de fer sur papier imprégné de solution de pH 7, en éluant soit avec la solution de base soit avec une solution de fluorescéine dans l'éthanol de même concentration.

La durée de la séparation est de 30 mn, même avec 1 γ d'uranium.

On sépare 0,1 γ d'uranium de 100 γ de fer et de 100 γ de cuivre sur papier imprégné de solution de pH 10 ou 12, l'éluant étant la solution de base.

Après avoir éliminé l'excès de plomb qui pourrait gêner en ajoutant $SO_4(NH_4)$ au lieu de $ClNH_4$, on obtient les mêmes limites de sensibilité que dans le cas précédent.

On ajoute aux solutions de minerais $SO_4(NH_4)_2$ et un cristal de sel de

magnésium pour éliminer le plomb et l'acide phosphorique. Dans ces conditions l'uranium apparaît dans les mêmes proportions que celles révélées par le compteur Geiger.

2. Les bandes de papier ne sont pas préparées.

On dépose la goutte de mélange sur le papier et on expose l'endroit mouillé à l'ammoniac pendant une minute. On sèche.

Dans le cas d'un gros excès de bismuth, on ramène simplement le pH du mélange à 2, on dépose la goutte et on sèche.

L'éluant est une solution d'uranine, 0,024 % dans un mélange à volumes égaux d'eau et d'éthanol, contenant 0,5 % en volume d'acide nitrique normal et 2 % de NO_3NH_4.

Dans ce cas l'uranium se trouve ramassé en bande étroite à la limite des deux zones, éthanol-fluorescéine, éthanol-eau-fluorescéine facilement décelables, la première étant beaucoup plus fluorescente que l'autre.

Avec les minerais, cette méthode donne de meilleurs résultats que la précédente.

Dans les conditions de ces deux méthodes, Ag, Pb, Bi, As, ne gênent pas.

Les facteurs essentiels d'une bonne séparation pour les deux méthodes sont les pH de l'éluant et des mélanges de cations.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Obtention de dérivés aminés de la cellulose.* Note de MM. **Georges Champetier**, **Gilles Montegudet** et **Jean Petit**, présentée par M. Charles Dufraisse.

L'action de l'époxy-1.2 diéthylamino-3 propane sur l'alcali-cellulose permet d'obtenir des dérivés aminés cellulosiques, capables de fixer les colorants directs acides pour laine.

Les tentatives de fixation de fonctions aminées sur la macromolécule de cellulose ne semblent pas avoir jusqu'ici donné des résultats positifs bien nets. Suivant les cas, les taux d'azote fixé ne sont pas assez élevés pour en déduire une conclusion certaine (1), (2), (3) ou bien la dégradation de la chaîne cellulosique est importante (1), (4) ou encore il n'a pas été apporté de preuve bien valable de la réaction (5), (6).

(1) P. Fournier, *Thèse*, Paris, 1949.

(2) B. P. 489.668, 1937.

(3) D. Le Besnerais, *Thèse*, Paris, 1950.

(4) Scherrer et Feild, *Rayon textile monthly*, 22, 1941, p. 607; Karrer et Wehrli, *Helv. Chim. Acta*, 9, 1926, p. 591.

(5) U. S. P. 2.097.120, 1937; B. P. 460.590, 1934.

(6) B. F. 680.956, 1929.

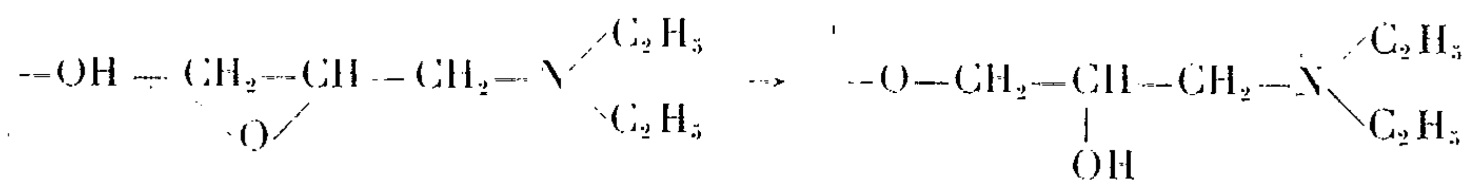
L'utilisation de l'époxy-1.2 diéthylamino-3 propane, nous a permis d'obtenir des taux de fixation d'azote élevés tout en respectant la structure macromoléculaire de la cellulose.

Ce réactif a été préparé [7] par action de la diéthylamine sur l'épichlorhydrine du glycérol. Il se présente comme un liquide mobile : n_D^{25} 1,4303; d_{25} 0,887; $\acute{E}_6$ 36°.

Le chlorhydrate de ce corps a été obtenu également à l'état bien cristallisé en opérant dans l'éther anhydre.

La N-diéthylamino-3 hydroxy-2 propyl-1 cellulose a été préparée en faisant réagir l'époxyamine précédente sur l'alcali-cellulose obtenue à partir de linters de coton et de soude aqueuse à 20 % et pressée de façon que le poids de l'alcali-cellulose soit légèrement inférieur à trois fois le poids de la cellulose initiale.

L'alcali-cellulose déchiquetée est additionnée d'époxyamine, puis abandonnée dans une enceinte à température réglable (78 à 125°), pendant un temps variable suivant les expériences (1 à 6 h).



Le produit de la réaction est d'abord lavé à l'eau, puis rapidement à l'acide chlorhydrique 2 N et rincé à l'eau, enfin lavé pendant 16 h au Soxhlet à l'alcool éthylique.

C'est un produit légèrement jaunâtre ayant très nettement conservé la structure fibreuse et gonflant fortement en milieu aqueux.

Nous avons pu obtenir des degrés de substitution topochimiques dépassant 1,5 par motif cellogluçane et correspondant à des taux d'azote de l'ordre de 5 % (Kjeldahl), en opérant à 125°, durant 6 h, avec 5 g d'époxyamine pour 3 g d'alcali-cellulose, ou durant 3 h avec 7 g d'époxyamine pour la même quantité d'alcali-cellulose.

Il est possible de fixer facilement à froid sur ces dérivés amino-cellulosiques des colorants acides directs pour laine, à savoir la tartrazine, le jaune naphtol OS, le rose bengale F, le vert d'alizarine J, l'alizarine sulfonate de sodium, etc.

---

(7) B. P. **275.622**, 1927; Reboul, *Comptes rendus*, **97**, 1883, p. 1488 et 1556.

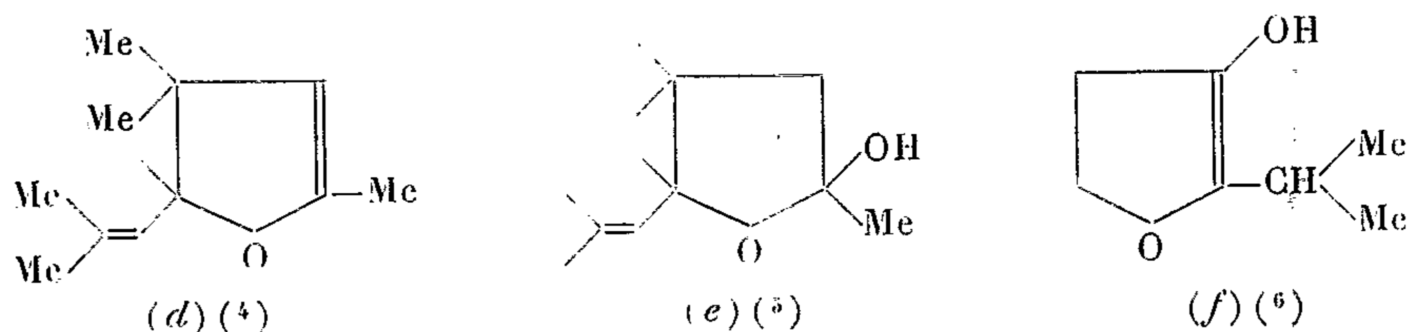
ANALYSE ORGANIQUE STRUCTURALE. — *Méthode expérimentale* [2], [3] *d'analyse dans l'infrarouge. Résultats de l'étude en série furannique.* Note (*) de M. **Robert Nahum**, présentée par M. Jean Cabannes.

La méthode d'analyse consiste à superposer les spectres obtenus dans des conditions équivalentes pour cette série, en constituant des ensembles tels qu'ils fassent apparaître et disparaître un élément structural qui doit être considéré comme un tout interdépendant de la molécule entière, définissant ainsi la notion de groupes unitaires nouveaux responsables de l'absorption.

On doit procéder en considérant *simultanément* la parenté et les différences dans les molécules pour suivre l'évolution dans les absorptions.

L'étude comparative de la position des bandes et de la géométrie de leur surface [cette dernière étant un facteur important [1] de la nature de ces bandes] permet de définir de proche en proche des données spécifiques.

L'élément structural considéré sous l'angle de cette notion [2], [3] est la double liaison nucléaire dans un noyau dihydrofurannique. Parmi les spectres analysés : tétrahydrofuranne (*a*), alcool tétrahydrofurfurylique (*a'*) dihydrofurannes-3.4 (*b*) et (2.5) (*c*), furanne (*g*), alcool furfurylique (*h*), furfural (*i*), acide furoïque (*j*), cyclopentadiène (*a''*), fulvène [4] (*b''*), diméthylfulvène [5] (*c''*), le dihydropyranne (*d''*) et



(*d*) [4] (*e*) [5] (*f*) [6]

nous avons constitué les groupes suivants de superposition et comparé ensuite les différents groupes entre eux :

a, *b*, *c*; *a*, *b*, *c*, *g*; *b*, *d*, *d''*; *a*, *a'*, *e*; *g*, *h*, *i*, *j*; *g*, *a''*, *b''*, *c''*; *a*, *d*, *e*, *f*.

1° Nous mettons ainsi en évidence (*fig.* 1 et 1') entre 1580 et 1620 cm^{-1} une absorption spécifique de la double liaison nucléaire dans le noyau dihydrofurannique. Celle-ci présente une parenté relative avec l'absorption de la

(*) Séance du 2 mai 1955.

(1) Mme Vincent-Geisse, *Thèse d'État*, Paris, 1954.

(2) Tuot et Lecomte, *Comptes rendus*, 216, 1943, p. 339.

(3) Lambert et Lecomte, *Comptes rendus*, 206, 1938, p. 1007.

(4) Wiemann et Thiec, *Recherches sur les fulvènes* (non publié).

(5) Wiemann et Nahum, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2091.

(6) Tarridel, Travail de Thèse (non publié), Laboratoire de chimie structurale.

double liaison nucléaire conjuguée du furanne ([7]), fulvène et du cyclopentadiène. La différenciation s'effectue dans l'intensité de cette bande définie par sa surface et sa hauteur d'étalement sur laquelle s'exerce aussi l'influence des groupes méthyl (et surtout isopropyl) ainsi que la position de la liaison dans le cycle.

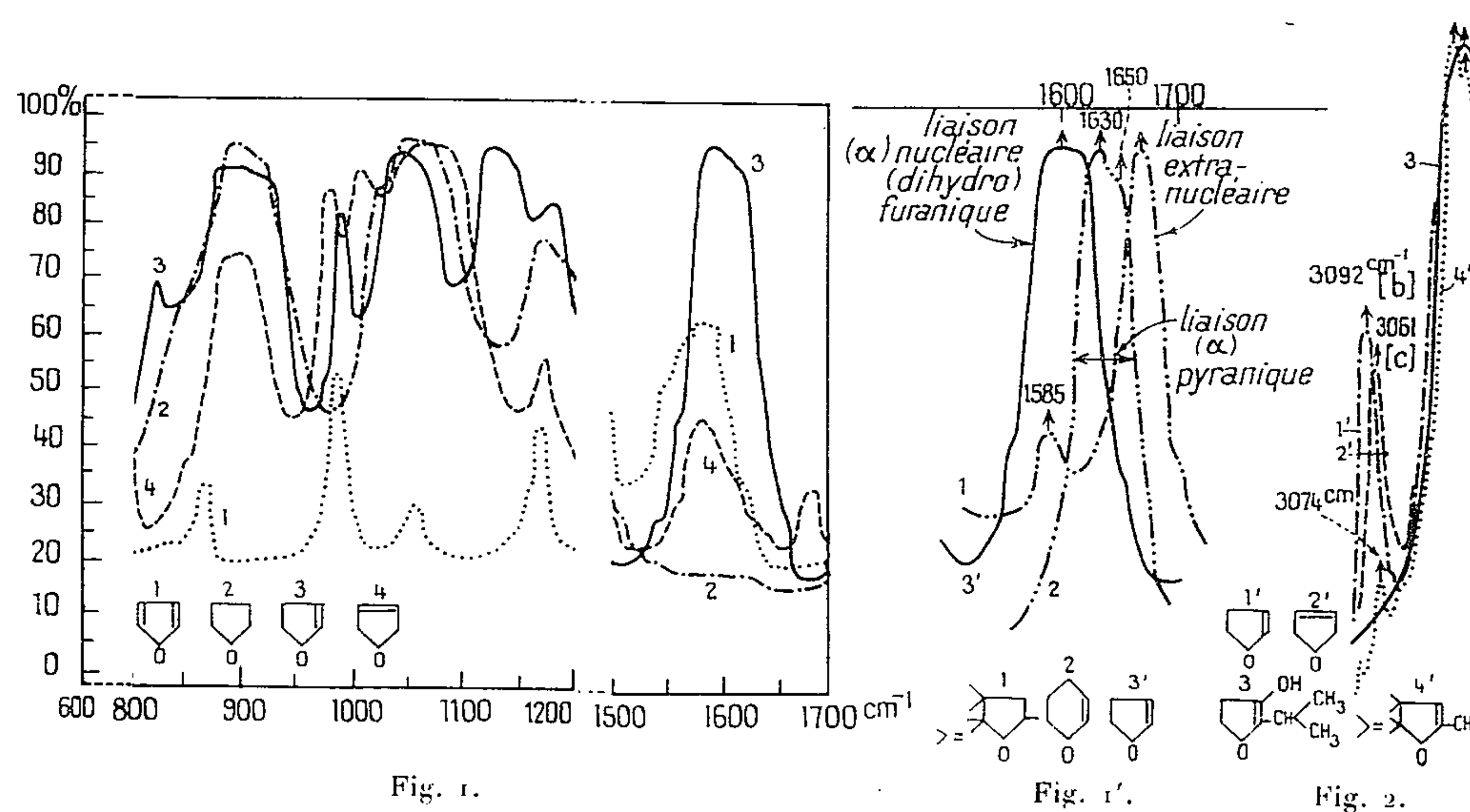


Fig. 1. Fig. 1'. Fig. 2.

En comparant l'absorption de la double liaison nucléaire des dihydrofurannes à celle des éthers-oxydes vinyliques étudiés par Kirrmann ([8]), on voit bien le recoupement des résultats, avec le doublet permanent du système $CH_2=CH.O.R$ (1615-1635 cm⁻¹). Dans le dihydro-pyranne, l'absorption se situe à 1630 cm⁻¹. Ainsi, il y a une évolution de l'absorption dans ces différents cas qui ne peut plus être considérée comme proprement éthylénique mais qui tend à s'en rapprocher dans la mesure où le cycle s'aggrandit. L'attribution par Kolobielski ([9]) à 1652 cm⁻¹ de l'absorption de la liaison nucléaire du composé furannique (*d*) est donc définitivement à rejeter ([6]).

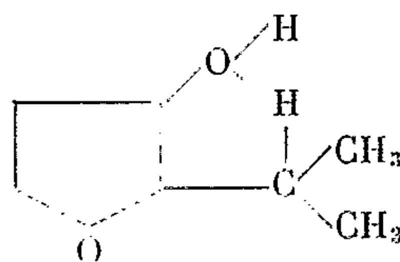
2° A 900 et 1050 cm⁻¹ apparaissent deux bandes caractéristiques par leur surface ($e=5\,100$) de l'enchaînement éther-oxyde ([10]) furannique, qui, dans le cas de *a*, *b*, *c*, sont larges et très intenses, qui pour (*g*) subsistent, sont fortement affaiblies par suite de la symétrie nouvelle de la molécule. Pour (*d*) et (*f*), la bande à 900 cm⁻¹ s'affine mais demeure sans déplacement, tandis que celle à 1050 cm⁻¹ subit des déplacements dont le sens dépend du sens et de l'intensité du champ résultant créé par les substituants en α et α'.

([7]) DUNLOP et PETERS, *The Furans*, 1953, p. 11.
([8]) KIRMANN et CHANCEL, *Bull.*, 1954, p. 1338.
([9]) KOLOBIELSKY, *Thèse d'État*, Paris, 1954.
([10]) BELLAMY, *Infra Red of Complex Molecules*, 1954.

3° L'existence de la double liaison nucléaire dans le furanne (*g*) et les dihydrofurannes (*b*), (*c*), (*d*) est lié à une absorption entre 3 100-3050 cm^{-1} qui se différencie dans les trois derniers cas, et qui disparaît complètement dans (*f*) montrant le faible caractère éthylénique de la liaison dans ce cas, résultats qui se recoupent avec les données structurales établies par Tarridec [6] (*fig.* 2).

Nous pensons qu'il existe des zones spécifiques d'absorption dûes à l'*interaction* des différents mouvements vibratoires reflétant les propriétés chimiques de différents composés [11];

4° La présence d'un doublet à 3 560-3 491 cm^{-1} dû à OH, la faible intensité de cette bande, ainsi que celle de la double liaison nucléaire déplacée à 1 620 cm^{-1}, permet d'assigner à (*f*) la structure suivante présentant une liaison hydrogène intramoléculaire, structure en accord avec les propriétés de ce composé [6] :



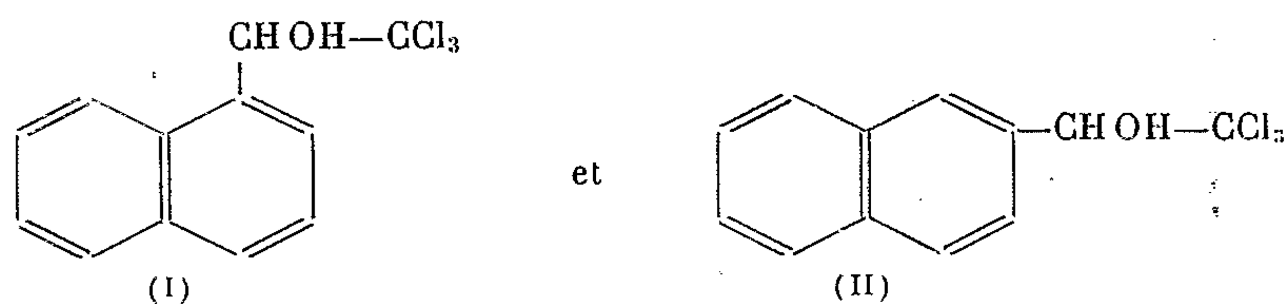
CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude des produits obtenus dans la condensation du chloral sur le naphtalène, en présence de chlorure d'aluminium.* Note de M. **Raymond Quelet**, Mlle **Colette Borgel** et M. **René Durand**, présentée par M. Marcel Delépine.

Effectuée à température ordinaire, en présence de chlorure d'aluminium, la condensation du chloral sur les carbures benzéniques donne dans de bonnes conditions, les aryléthanols trichlorés correspondants [1]



$$ArH + \overset{+}{C}HOH{-}CCl_3 \rightarrow ArCHOH{-}CCl_3 + H^+.$$

Dans le cas du naphtalène, on devrait, normalement, obtenir un mélange des *naphtyl trichloroéthanols* α *et* β :



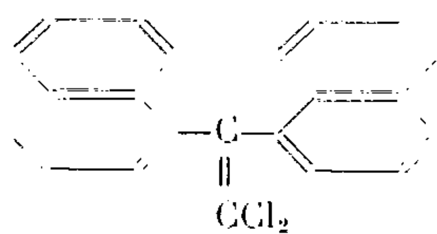
---

[11] *Loc. cit.*, p. 38.

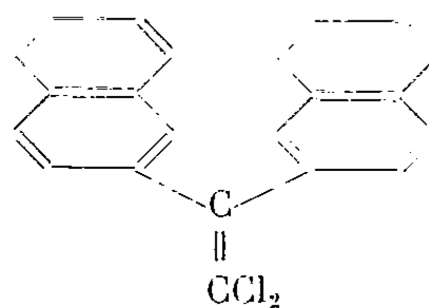
[1] Dinesmann, *Comptes rendus*, 141, 1905, p. 201.

accompagnés de leurs produits de condensation sur une deuxième molécule de naphtalène : *gem. dinaphtyl trichloroéthanes* $(C_{10}H_7)_2CH-CCl_3$ qui peuvent se présenter, théoriquement, sous trois formes isomères (α-α, β-β et α-β).

Frankforter et Kritschewsky ([2]), qui ont réalisé cette réaction à 0°, sans solvant, n'ont pas isolé de naphtyl trichloroéthanol; après distillation des produits, ils ont obtenu deux composés : le di(α-naphtyl)-1.1 dichloro-2.2 éthylène (III) et son isomère symétrique β (IV) qui résultent de la déchlorhydratation, sous l'action de la chaleur, des dinaphtyl trichloroéthanes correspondants :



(III)



(IV)

En ajoutant, à la température ordinaire, par petites fractions, le chlorure d'aluminium fraîchement sublimé dans une solution agitée de naphtalène et de chloral dans le cyclohexane, nous avons isolé, par distillation fractionnée du mélange obtenu :

1° Un carbinol trichloré $(C_{12}H_9OCl_3)$ (Rdt 24 %), aiguilles (éther de pétrole) F 103°, trouvé %, C 52,5; H 3,5; Cl 39; calculé %, C 52,5; H 3,28; Cl 38,7. Les transformations suivantes montrent qu'il s'agit du *β-naphtyl trichloroéthanol* (II) :

a. Hydrolysé par la potasse aqueuse, il fournit l'acide β-naphtylglycolique, F 158° ([3]) qui se dégrade partiellement en donnant l'aldéhyde β-naphtoïque F 64° ([4]).

b. Une oxydation chromique donne la cétone trichlorée qui se dégrade en milieu alcalin pour donner l'acide β-naphtoïque F 184° ([5]).

Nous avons, d'autre part, fait la synthèse de l'*α-naphtyl trichloroéthanol* (I) en traitant le chloral par le magnésien obtenu avec l'α-bromonaphtalène. On trouve $É_{1,15}$ 165-167°, F 59°; trouvé %, C 52,3; H 3,3; Cl 38,7. Il s'oxyde, s'hydrolyse et se dégrade en donnant les produits attendus.

2° Un mélange des deux *dinaphtyl*-1.1 *dichloro*-2.2 *éthylènes* $(C_{10}H_7)_2C=CCl_2$ déjà signalés. L'un d'eux cristallise après dissolution du mélange dans le benzène bouillant : F 221°, trouvé %, C 75,4; H 4,08; Cl 20,2;

([2]) *J. Amer. Chem. Soc.*, 37, 1915, p. 385.

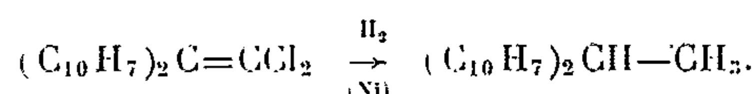
([3]) Schweitzer, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 24, 1891, p. 547.

([4]) Bamberger, et Bockmann, *Ber.*, 20, 1887, p. 1118.

([5]) Salkind, *Ber.*, 67, 1934, p. 1031.

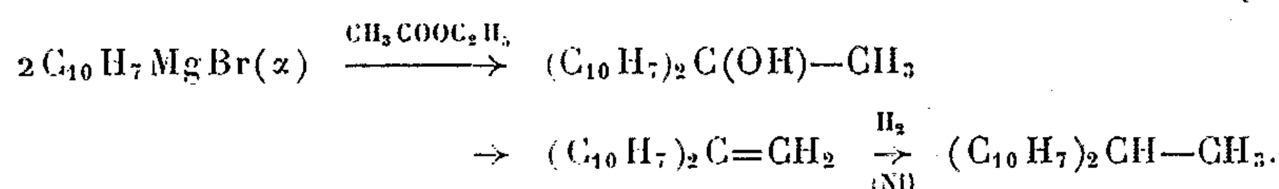
calculé %, C 75,8; H 4,0; Cl 20,2; le second, isolé par évaporation du benzène et recristallisé dans l'alcool se présente sous forme d'aiguilles, F 146°, trouvé %, C 75,5; H 4,45; Cl 20,0.

D'après le mémoire de Frankforter et Kritschewsky (*loc. cit.*) le premier de ces composés, F 221°, serait l'isomère (β — β) [formule (IV)]; celui qui fond à 146° correspondrait à la formule (III) (isomère α — α). Comme les auteurs ne donnent aucune preuve à l'appui de leur affirmation, nous avons cherché à préciser les structures attribuées à chacun de ces composés. Dans ce but, après avoir effectué sans succès des essais d'oxydation, nous les avons hydrogénés pour obtenir les dinaphtyléthanes correspondants



$$(C_{10}H_7)_2C{=}CCl_2 \xrightarrow[(Ni)]{H_2} (C_{10}H_7)_2CH{-}CH_3.$$

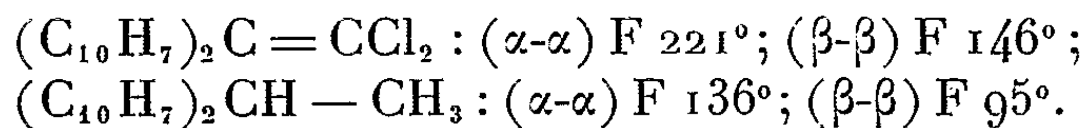
Le dinaphtyl dichloroéthylène F 221° donne, ainsi, un dinaphtyl éthane F 136°; son isomère F 146° fournit un carbure F 95°. Ces deux produits ont été obtenus séparément par des auteurs différents ([6]) et sont présentés tous les deux comme isomères α — α. Pour être fixés sur leur identité, nous avons effectué la synthèse du bis-(α-naphtyl). 1.1-éthane à partir du bromure d'α-naphyl-magnésium



$$2C_{10}H_7MgBr(\alpha) \xrightarrow{CH_3COOC_2H_5} (C_{10}H_7)_2C(OH){-}CH_3$$
$$\rightarrow (C_{10}H_7)_2C{=}CH_2 \xrightarrow[(Ni)]{H_2} (C_{10}H_7)_2CH{-}CH_3.$$

Le bis (α-naphtyl) méthyl carbinol résultant de la condensation de l'acétate d'éthyle sur le bromure d'α-naphtyl magnésium s'est déshydraté à la distillation en donnant le bis (α-naphtyl). 1.1-éthylène, F 107°, déjà décrit ([7]), lequel, par hydrogénation, a donné le bis (α-naphtyl)-1.1 éthane F 136°, identique à celui qui résulte de la réduction du dinaphtyl dichloroéthylène F 221°.

On aboutit donc à des conclusions inverses de celles de Frankforter et Kritschewsky en ce qui concerne la structure des dinaphtyl dichloroéthylènes obtenus dans la condensation du chloral sur le naphtalène :



$(C_{10}H_7)_2C = CCl_2$: (α-α) F 221°; (β-β) F 146°;
$(C_{10}H_7)_2CH - CH_3$: (α-α) F 136°; (β-β) F 95°.

L'examen des spectres d'absorption ultraviolet confirme ces structures.

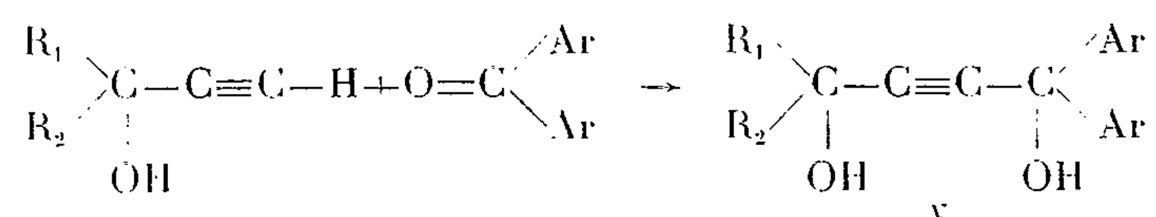
([6]) *Elbs* a obtenu le produit F 136° par réduction d'un dinaphtyl trichloroéthane résultant de $CCl_3CHO + C_{10}H_8$ en présence de SO_4H_2 : *J. Prakt. Chem.*, 47, 1893, p. 56; le second se forme par condensation de l'éthanol sur le naphtalène en présence de HF : STURROCK, LAWE et KEMP, brevet U. S., 2.439.288 du 6 avril 1948.

([7]) PFEIFFER et SCHNEIDER, *J. Prakt. Chem.*, 129, 1931, p. 129.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à la préparation de glycols acétyléniques dissymétriques : étude des phénomènes de « permutation ».* Note de MM. **Wladyslaw Chodkiewicz** et **Paul Cadiot**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Les auteurs ont étendu l'étude des « réactions de permutation », et ont constaté que celles-ci sont fonction de la structure des « ols » α-acétyléniques. Ils ont préparé deux triaryl-1.1.5 pentadiyne-2.4 ol-1, composés nouveaux.

Dans une précédente Note (¹) nous avons décrit la préparation de tétraaryl-1.1.4.4 butyne-2 diol-1.4 dissymétriques, et signalé à leur sujet, ce que nous avons nommé « réactions de permutation ». Il nous a paru intéressant d'étendre ces synthèses et en particulier d'examiner la généralité de ces « réactions de permutation », ces dernières ayant été rarement étudiées, ou même seulement signalées (²), (³) bien que de nombreux glycols dissymétriques aient été préparés (⁴), (⁵), (⁶). Cette extension a été réalisée en condensant la benzophénone ou la fluorénone sur les alcools suivants : méthyl-2 butyne-3 ol-2 I, phényl-1 propyne-2 ol-1 II, butyne-3 ol-2 III, propargylol IV, de manière à obtenir les glycols dissymétriques V



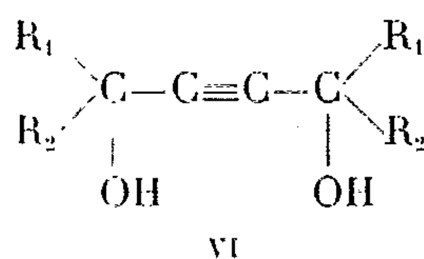
Les condensations des alcools I, III, et IV ont été effectuées sur des quantités de l'ordre de 10^{-2} à 10^{-3} mole (pour 1 mole d'alcool, 1 mole de cétone, 7 à 8 moles de potasse anhydre, 1 l de tétrahydrofuranne) :

Alcools.	Cétones.	T(°C).	t(mn).	Rdt (%).	Fusion (°C).	Réf.
I	Benzophénone	−10	30	70	119	(²)(⁴) = 114
III	–	20	15	70	108	(⁷) = 110
IV	–	50	60	95	151	–
I	Fluorénone	−10	20	50	166	(⁸) = 163
III	–	20	15	70	205	–
IV	–	20	15	70	248	–

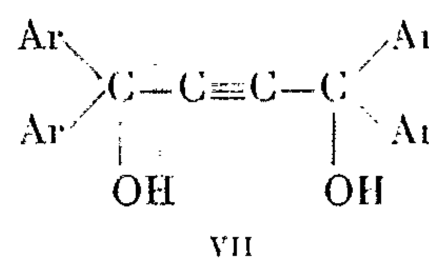
(¹) W. Chodkiewicz, P. Cadiot et A. Willemart, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1554.
(²) A. J. Zakharova, *J. Gen. Chem. U. R. S. S.*, 11, 1941, p. 939.
(³) V. I. Nikitin et S. D. Savranskaya, *J. Gen. Chem. U. R. S. S.*, 23, 1953, p. 1146.
(⁴) A. T. Babajan, *J. Gen. Chem. U. R. S. S.*, 10, 1940, p. 1177.
(⁵) N. Lozac'h, *Thèse*, Paris, 1945.
(⁶) M. Gouge, *Thèse*, Paris, 1951.
(⁷) J. Zal'kind et N. Teterin, *Ber. der Ges. Chem.*, 66, 1933, p. 321.
(⁸) Y. Zal'kind et A. P. Ivanoff, *J. Gen. Chem. U. R. S. S.*, 11, 1941, p. 803.

Le phényl-1 popyne-2 ol-1(II), sensible à la potasse, a été condensé par l'amidure de potassium dans l'ammoniac liquide : (0,02 mole d'alcool, 0,02 mole de benzophénone, amidure de potassium à partir de 2 g de potassium, 40 cm³ d'ammoniac et 10 cm³ de tétrahydrofuranne). Réaction pendant 9 h à — 35°; Rdt 52 %, F 141° [(140°(7)(8)].

Ces glycols dissymétriques V ont ensuite été soumis à la réaction de permutation, c'est-à-dire au chauffage en présence de potasse anhydre, en vue d'obtenir les glycols symétriques éventuels correspondants VI et VII :



VI



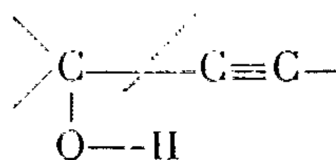
VII

Le diphényl-1.1 méthyl-4 pentyne-2 diol-1.4 (10^{-3} moles) traité par la potasse (0,4 g) dans le tétrahydrofuranne (2,5 cm³) à 65° pendant 7 h a fourni du diméthyl-2.5 hexyne-3 diol-2.5 (16 %), du tétraphényl-1.1.4.4 butyne-2 diol.4 (24 %) tandis que du glycol de départ était récupéré (35 %).

Le triphényl-1.1.4 butyne-2 diol-1.4 et le biphénylène-1.1phényl-4 butyne-2 diol-1.4 (préparés à partir de 10^{-3} moles d'alcool II, de 2.10^{-3} moles de benzophénone ou de fluorénone, de 0,4 g de potasse, de 2 cm³ de tétrahydrofuranne, et non isolés intermédiairement) traités d'une façon analogue à 55° pendant 30 mn, ont conduit à l'obtention, en particulier, des glycols tétraaromatiques correspondants avec des rendements de 15 à 20 % (1).

Par contre, le diphényl-1.1 pentyne-2 diol-1.4, et le diphényl-1.1 butyne-2 diol-1.4, dans des conditions analogues, n'ont pas fourni les glycols symétriques attendus.

En conclusion de ces expériences, les « réactions de permutation », qui sont une conséquence de la réversibilité des réactions d'éthynylation, semblent possibles dans le cas des structures VIII : tertiaire aromatique (1), tertiaire aliphatique, secondaire aromatique :

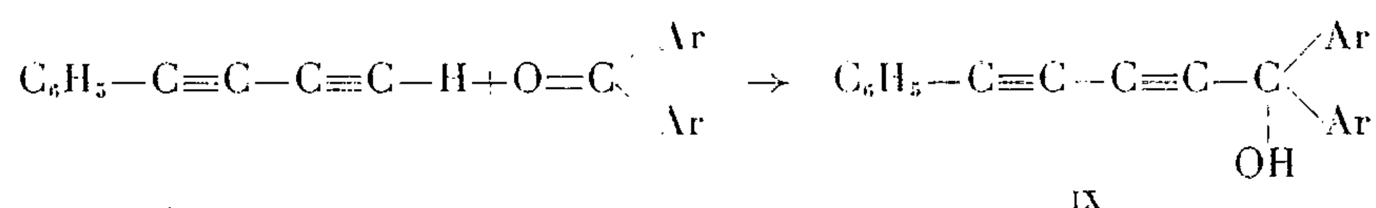


VIII

Il n'a pas été possible de les mettre en évidence dans les cas de structures secondaire ou primaire aliphatiques.

Enfin, les aryl-1 butyne-2 diol-1.4 ne peuvent pas être obtenus par condensation en présence de potasse ou d'amidure de potassium, seule actuellement la méthode magnésienne se révèle applicable (5), (6).

De tels glycols permettent la préparation d'aryl diacétylènes [9]. Nous avons pu, par condensation du phényl-diacétylène, ainsi préparé, avec la benzophénone et la fluorénone (en présence de potasse et de tétrahydrofuranne) obtenir les alcools diacétyléniques du type IX [10] :



Triphényl-1.1.5 *pentadiyne*-2.4 *ol*-1. F 86° Rdt % 81.
Biphénylène-1.1 *phényl*-5, *pentadiyne*-2.4 *ol*-1 F 120° Rdt % 49.

MINÉRALOGIE. — *Nouvelles mesures de la solubilité du quartz, de la tridymite et de la cristobalite dans l'eau sous pression au-dessus de la température critique.* Note de MM. **Jean Wyart** et **Germain Sabatier**, présentée par M. Charles Mauguin.

On reprend pour des pressions allant de 500 bars à 2 000 bars à 400°, les mesures de solubilité dans la vapeur d'eau du quartz, d'origines variées, ainsi que celles de la tridymite et de la cristobalite.

Dans une Note précédente [1], nous avons donné quelques valeurs de la solubilité des formes cristallisées de la silice dans l'eau à haute pression. Ces résultats étaient obtenus en mesurant la perte de poids d'un creuset, contenant la silice en poudre, placé à l'intérieur d'un autoclave.

En suivant la variation de poids en fonction du temps, on observait d'abord une perte de poids rapide puis, après 24 h, une perte de poids très lente et qui se poursuivait après 10 jours de contact du quartz avec la solution. Nous avions constaté que ce phénomène est plus important avec des autoclaves dont la paroi est corrodée et aussi l'avions-nous attribué à une lente combinaison de la silice avec les parois. Nos mesures avaient été corrigées, en conséquence, par une extrapolation des résultats expérimentaux au temps zéro.

La comparaison des résultats ainsi obtenus avec les valeurs publiées par Morey [2] et par Kennedy [3] fait apparaître un écart systématique; nos mesures sont toujours plus petites. Pour expliquer ce désaccord, nous avons repris nos expériences en n'utilisant que des autoclaves en acier inoxydables et

(9) G. L. Cook, E. R. H. Jones et M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 2883.
(10) J. B. Armitage, E. R. H. Jones et M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 1993.

(1) *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 702.
(2) *J. Amer. Cer. Soc.*, **36**, n° 9, 1953, p. 279.
(3) *Economic Geology*, **45**, 1950, p. 629-653.

en modifiant le système de creusets de façon à augmenter la vitesse de dissolution du quartz.

Dans ces conditions, on n'observe plus le lent accroissement de la perte de poids remarquée dans nos expériences antérieures; un équilibre est atteint au bout de 48 heures et persiste même si l'essai se prolonge une semaine. D'autre part, les valeurs obtenues deviennent comparables à celles de Morey et de Kennedy, comme le montre le tableau suivant :

Solubilité du quartz (grammes par kilogramme d'eau) *à* 400°C.

Pression (bars)	500.	1 000.	1 500.	2 000.
Morey	1,00	1,60	2,00	2,20
Kennedy	1,20	1,75	2,20	–
Nos mesures	1,10	1,65	2,00	2,20

Chacun de nos nombres sont les moyennes de plusieurs expériences; en particulier, celui pour la pression de 500 bars à 400°, résulte de neuf essais, où l'on a fait varier l'origine des quartz qui ont été utilisés soit en poudres de grosseur de grains variables, soit sous forme de gros cristaux ou de lames taillées suspendues au sommet de l'autoclave. On retrouve, dans ces conditions très différentes, les mêmes chiffres à 10 % près.

L'accroissement lent de la solubilité apparente, observé dans nos premières expériences, était donc dû principalement à un défaut d'équilibre, persistant même après 10 jours de contact du quartz avec la solution et provenant de la disposition du quartz dans l'autoclave.

Cette cause d'erreur nous a conduit à reprendre également nos mesures de solubilité de la tridymite et de la cristobalite; les résultats suivants ont été obtenus à 400°.

Pression (bars)	450.	1 000.	1 500.
Cristobalite	1,21	1,69	2,06
Tridymite	1,34	1,96	2,62

Au delà de 1 500 bars, la solubilité cesse d'être mesurable, ces variétés instables se transformant rapidement en quartz au contact de l'eau.

La tridymite et la cristobalite apparaissent donc légèrement plus solubles que le quartz. Il est surprenant que l'on trouve pour la tridymite, une solubilité, à 400°, supérieure à celle de la cristobalite, l'écart augmentant en même temps que la pression, nous ne croyons pas que l'on puisse en conclure, qu'à cette température, la cristobalite soit plus stable que la tridymite. Car la dissolution de ces deux formes métastables s'accompagne d'une transformation superficielle de chaque grain cristallin dans la forme stable, qu'est le quartz, comme

---

(4) A. F. FREDERICKSON et J. E. COX, *Amer. Mineral.*, 39, 1954, p. 886-901.

le montrent les rayons X. On ne peut donc affirmer que les chiffres donnés représentent bien la solubilité de ces deux formes métastables, mais une limite inférieure.

Ces expériences montrent qu'il s'agit bien d'une dissolution variable avec la pression et la température. Dans le cas du quartz, on a récemment ([4]) présenté cette solubilité comme une dissociation de petits blocs cristallins dont l'association mosaïque formerait tous les cristaux de quartz.

Nos expériences ne s'accordent pas avec ce point de vue.

En effet, nos essais ont porté sur plusieurs échantillons différents de quartz et les valeurs obtenues pour chacun d'eux s'accordent à 10 % près, ainsi qu'avec les valeurs de Morey et Kennedy, portant sur d'autres échantillons. Cette convergence paraît inexplicable dans l'hypothèse précitée. De plus, la cristobalite et la tridymite ont des solubilités supérieures. Il est difficile d'attribuer, sans arbitraire, à ces minéraux, si différents du quartz par leur structure atomique, une structure mosaïque susceptible de rendre compte de ces particularités. Enfin, si l'on recueille par évaporation, la silice passée en solution, et qu'on l'examine par diffraction des rayons X, on constate qu'elle est parfaitement amorphe. Les particules passant en solution ne comportent donc qu'un petit nombre d'atomes; il s'agit donc bien d'une solubilité véritable.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Contribution à l'étude de l'absorption des rayons X par des cristaux de quartz au voisinage de l'angle de Bragg*. Note (*) de M. **Gilbert Barrère**, présentée par M. Jean Cabannes.

Les résultats expérimentaux obtenus dans l'étude de l'absorption des rayons X au voisinage de l'angle de Bragg par des lames planes de quartz sont comparés aux résultats correspondants déduits de la théorie dynamique.

Des diagrammes de lames planes de quartz ([1]) m'ont permis de mettre en évidence l'influence de leur état de surface, pour le rayonnement $K\alpha_1$ du cuivre, sur la variation de l'énergie dans le faisceau transmis au voisinage de l'angle de Bragg en fonction de la direction d'incidence. Les lignes de transmission obtenues sur mes clichés avec des lames ayant subi un ou plusieurs traitements par l'acide fluorhydrique sont constituées par un minimum d'intensité plus ou moins visible suivi d'un maximum marqué vers les grandes fréquences, comme le montre le microphotogramme de la figure 1.

La théorie dynamique ([2]) des interférences de rayons X dans le réseau cristallin idéal permet, en considérant que dans chaque cas d'interférence se

(*) Séance du 2 mai 1955.

([1]) G. Barrère, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1494.

([2]) M. von Laue, *Röngenstrahl-Interferenzen*, Leipzig 1948; *Acta Cryst.*, 2, 1949, p. 106.

forment quatre champs d'ondes doués de coefficients d'absorption différents, de construire la courbe de la figure 2. Elle représente la variation du rapport de l'énergie transmise à l'énergie incidente près de l'angle de Bragg en fonction de la direction d'incidence pour des lames de cristal parfait ayant l'épaisseur 23.10^{-2} mm des lames utilisées dans mes expériences. L'angle de Bragg est déterminé par rapport aux plans réticulaires $(10\bar{1}1)$ perpendiculaires aux faces de la lame de quartz pour le rayonnement $K\alpha_1$ du cuivre.

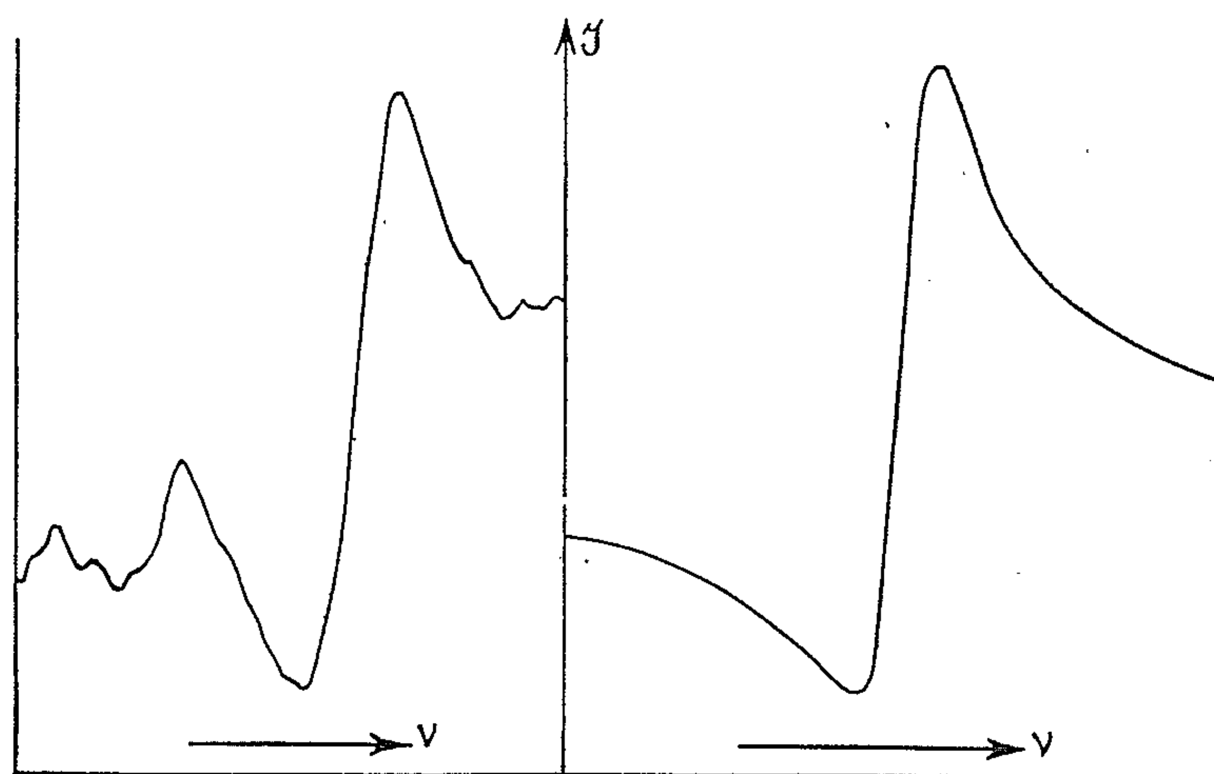


Fig. 1. Fig. 2.

Les lames traitées par l'acide fluorhydrique qui donnent la courbe de la figure 1 sont celles pour lesquelles la distribution de l'énergie en fonction de la direction d'incidence se rapproche le plus de la distribution théorique donnée par la figure 2. Ces lames, débarrassées de leur pellicule superficielle mosaïque se trouveraient donc au terme de leur évolution possible vers le cristal parfait et cette hypothèse que nous avions émise en accord avec la variation d'intensité des lignes de réflexion se trouve vérifiée.

Des résultats de travaux théoriques ([3]), il résulte que si μ est le coefficient d'absorption ordinaire pour le rayonnement considéré et D l'épaisseur :

— lorsque le produit μ.D est faible, c'est-à-dire pour un cristal parfait mince ou peu absorbant, on obtient un minimum dans le faisceau transmis au voisinage de l'angle de Bragg ;

— lorsque le produit μ.D a une valeur moyenne, c'est-à-dire pour un cristal moyennement épais ou pour une valeur moyenne de l'absorption, on a un minimum et un maximum : c'est le cas intermédiaire ;

— lorsque le produit μ.D est grand, c'est-à-dire pour un cristal parfait épais ou pour une forte absorption, on obtient seulement un maximum : phénomène de transmission anormale.

([3]) P. B. Hirsch, *Acta Cryst.*, 5, 1952, p. 176.

Les résultats expérimentaux ([4]) récents sont en bon accord avec ces résultats théoriques. Mes expériences se situent dans le cas intermédiaire où la ligne de transmission présente un minimum d'intensité suivi d'un maximum; le produit μD a une valeur moyenne, sensiblement égale à 2. Un cristal plus épais ne serait traversé que par le champ d'onde doué du coefficient d'absorption le plus faible, les autres étant absorbés. Une étude récente de G. Bormann ([5]) permet de calculer ce coefficient minimum. Pour le quartz, pour les plans $(10\bar{1}1)$ et le rayonnement $K\alpha_1$ du cuivre, il est égal à 25,1 cm^{-1}, alors que le coefficient ordinaire d'absorption est de 90,6 cm^{-1}.

Les lignes d'extinction, à peu près uniquement constituées par une raie claire, obtenues avec les lames ayant subi sur leurs faces un traitement mécanique grossier s'expliquent par l'effet prépondérant des couches superficielles mosaïques par rapport à l'effet de l'intérieur plus parfait du cristal. L'influence relative des faces est d'autant plus marquée que le cristal est plus mince. Ceci est aisément vérifiable par l'observation des triples taches de Laue, par exemple, sur le cliché dû à J. Barraud ([6]) et reproduit par M. von Laue ([7]). La tache intermédiaire due à l'intérieur du cristal est nettement moins intense que les tâches extrêmes dues aux couches superficielles mosaïques. Le cristal de quartz qui a 6 mm d'épaisseur est pourtant déjà beaucoup plus épais que ceux que j'ai utilisés dans mes expériences où le maximum d'intensité auquel pourrait donner naissance, en transmission, l'intérieur du cristal, est détruit par les lignes claires dues aux couches superficielles imparfaites.

GÉOLOGIE. — *Caractères pétrographiques de calcaires noduleux, à faciès* ammonitico rosso, *de la région méditerranéenne.* Note de M. **Gabriel Lucas**, présentée par M. Charles Jacob.

Les calcaires noduleux « *ammonitico rosso* » sont dus à la cimentation partielle d'une vase originelle, cimentation localisée aux points qui donneront les nodules. Le reste de la vase a subi une compaction très forte.

A de nombreux niveaux de la série stratigraphique, surtout dans les régions mésogéennes, on rencontre des « calcaires noduleux » rouges, roses ou verts : marbres griottes dévoniens, *ammonitico rosso inferiore* et *superiore,* marbres de Guillestre jurassiques, campans crétacés, etc. J'ai eu l'occasion d'examiner un grand nombre d'échantillons des calcaires

([4]) G. Schwarz et L. Rogasa, *Phys. Rev.*, 95, 1954, p. 950; G. Brogren, *Arkiv. för Fys.*, 7, 1953, p. 1; 8, 1954, p. 97; 0, 1954, p. 1; 8, 1954, p. 371.

([5]) G. Bormann, *Z. Krist.*, 106, 1954, p. 109.

([6]) *Thèse*, Paris, 1951.

([7]) *Acta Cryst.*, 5, 1952, p. 619.

noduleux jurassiques rouges, plus ou moins riches en Ammonites, mais toujours de même faciès, en excluant les faciès à tendance continentale.

M. P. Fallot a bien voulu me confier des plaques minces d'Andalousie : Sinémurien d'Alhucemas, Callovien de la Sierra de Crevillente et de la Sierra Arana, Oxfordien et Argovien d'Ibiza, Argovien de Calarparra, Lusitanien de la Sierra de Crevillente, Kimmeridgien de Caravaca et de Cabra. Personnellement, j'ai observé, sur place et en plaque mince, les gisements suivants : au Maroc, Djebel Maïz (Figuig, Lias moyen et supérieur), Azerou Akchar (Rif, Callovien); en Algérie, Djebel Souiga (Aïn Sefra, Toarcien), Djebel Sekika (Nemours, Toarcien), Aïn Hamra du Djebel Bechtout (Tiaret, Argovien), barrage de l'Oued Fodda (Argovien?); Ouarsenis (Callovien, Argovien), Bou Thaleb (Sétif; Toarcien, Bajocien, Callovien, Argovien), Belezma (Batna; Toarcien, Argovien); en Tunisie, Djebel Zaghouan (Argovien, Tithonique); dans les Alpes, enfin, marbres de Guillestre du Jurassique supérieur.

Sans compter les comparaisons avec des faciès différents, de mêmes niveaux et de régions voisines, c'est donc sur plus de 100 plaques minces et quelques 18 gisements que s'appuient les conclusions que je proposerai ici, au sujet des calcaires noduleux jurassiques, à faciès *ammonitico rosso*, des régions méditerranéennes.

Ces calcaires sont toujours à grain fin, très pauvres en matériel détritique qui, lorsqu'il existe, est de l'ordre des « poudres »; il y a une teneur sensible en matière argileuse. Les organismes sont surtout d'origine pélagique : Radiolaires calcifiés, Globigérinidés, éventuellement Calpionelles, etc. Les organismes benthiques, de fréquence très variable, sont surtout des Échinodermes et des Lamellibranches, notamment des Posidonomyes, souvent très abondantes.

En règle générale, les nodules mesurent de 1 à 7 ou 8 cm; ils ont une forme en amande; ils sont aplatis dans le plan de stratification, et se terminent, sur leurs bords, soit abruptement, soit en biseau. Ils sont faits d'un calcaire très fin, compact, ne différant des calcaires pélagiques de même niveau — tithoniques, par exemple — que par leur couleur, rosée ou bleu verdâtre, au lieu de gris.

Il arrive, mais c'est loin d'être la règle, qu'un nodule contienne une Ammonite. La coquille de celle-ci est généralement conservée, dans le centre du nodule, en une mince mosaïque de calcite; elle est graduellement détruite, vers l'extérieur, par une corrosion irrégulière, qui attaque d'abord la coquille elle-même, laissant subsister les cloisons, ce qui permet à la gangue de participer au remplissage des loges; les déformations mécaniques, à l'intérieur d'un nodule, sont inexistantes.

Les nodules sont noyés dans une gangue à structure plus ou moins feuilletée, d'allure fluidale. Les débits organiques sont surtout des fragments résistants (Échinodermes, etc.), identiques à ceux des nodules mais beaucoup plus nombreux. Les contacts entre les feuillets et entre la gangue

et les nodules se font par des joints microstylolithiques assez irréguliers, dans lesquels s'accumule un pigment ferrugineux. Il arrive cependant, notamment vers les extrémités amincies des nodules, qu'on passe insensiblement des nodules à la gangue : on voit alors apparaître dans la masse des nodules, des joints microstylolithiques très fins, qui s'épaississent, se multiplient, se rapprochent et s'anastomotosent, le calcaire entre eux tendant à disparaître.

On peut conclure qu'il n'y avait là, lors du dépôt, qu'un seul sédiment. Certaines portions de cette vase (*nodules*), dans lesquelles le ciment calcaire s'est développé immédiatement, ont conservé leur volume et leur forme originelle; ailleurs, la cimentation ne s'étant pas produite, le sédiment s'est compacté, ses « impuretés » — débris d'organismes, produits ferrugineux — acquérant ainsi une densité relative beaucoup plus grande.

La compaction a dû s'accompagner d'une migration de l'eau d'imbibition, et, corrélativement, de réactions chimiques : oxydations des produits ferrugineux, dissolutions locales, donnant naissance aux joints microstylolithiques et contribuant encore à réduire l'épaisseur.

Des déformations mécaniques, à l'échelle du centimètre, dues à cette « compaction différentielle » se sont produites au contact gangue-nodules; ainsi les nodules se présentent-ils habituellement comme des corps étrangers dans la gangue. Un enduit lustré, et même parfois des stries de friction, en recouvre souvent la surface. Il a fallu qu'en certains points privilégiés, le gradient de cimentation varie lentement, pour qu'on puisse mettre en évidence la continuité des nodules et de la gangue, et montrer qu'il n'y a là, originellement, qu'un seul et même sédiment.

Il s'agit donc bien de véritables pseudobrèches [([1]), p. 566, ([2]), p. 78], bien que de faciès très particulier : leurs conditions de genèse feront l'objet de publications ultérieures.

GÉOLOGIE. — *Le prolongement du massif infracambrien du Mendic sous les terrains jurassiques du Larzac (Hérault).* Note de M. **Bernard Gèze**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Depuis les travaux de Alb. Michel-Lévy ([1]) et M. Thoral ([2]), on sait qu'il existe dans l'Est des Monts de Lacaune (versant septentrional de

([1]) Ch. Lory, *Description géologique du Dauphiné*, Paris, 1860.

([2]) F. Blanchet, *Étude géologique des Montagnes d'Escreins* (*Trav. Lab. Géol. Grenoble*, 19, 1935).

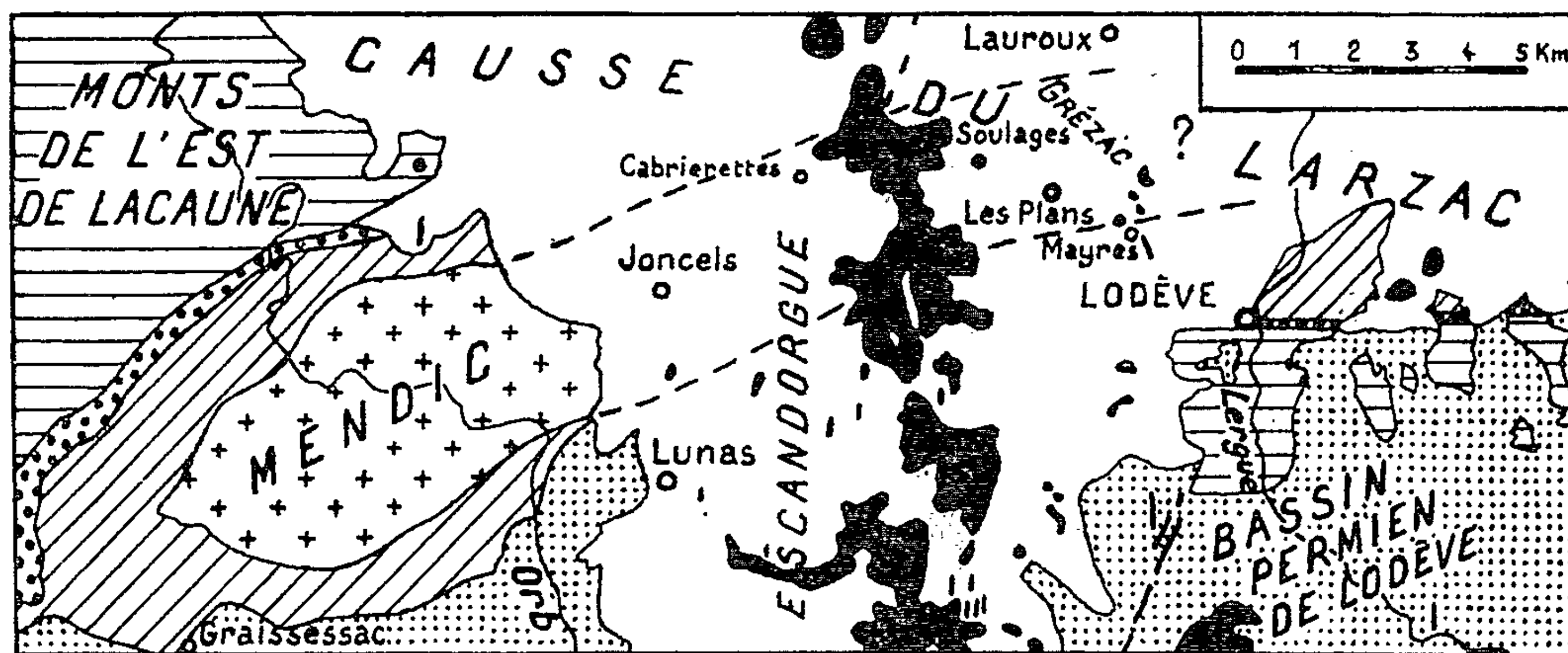
([1]) *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 1366.

([2]) *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, 38, n° 192, 1935, p. 64-66.

la Montagne Noire) une formation schisto-gréseuse épimétamorphique, d'âge antécambrien, au sein de laquelle se trouve le petit massif de granulite schistosée du Mendic.

Les auteurs précédents estimaient que ce massif, qui injecte et métamorphise les terrains encaissants, était lui-même d'âge antécambrien. J'ai proposé de rajeunir légèrement sa mise en place, en raison de sa liaison probable avec le volcanisme rhyolitique qui caractérise la base du Géorgien de la même région ([3]), mais il ne s'agit là que d'une nuance et l'on peut admettre schématiquement un âge « infracambrien » pour ce massif.

A l'affleurement, le Mendic n'est visible que sur 8 km de grand axe WSW-ENE, puis la granulite est recouverte par les terrains triasiques et jurassiques du Causse du Larzac. Cependant, la ride de terrains antécambriens et géorgiens de Lodève, qui commence à transparaître dans le fond des vallées au pied du Causse, 10 km plus à l'Est, présente à la base du Cambrien une puissante formation de rhyolites et arkoses rhyolitiques qui m'avait fait supposer l'existence d'un prolongement du Mendic vers le Nord-Est, sous l'actuel Causse du Larzac ([4]).



Le prolongement du massif du Mendic sous le Causse du Larzac. Basaltes en noir; Terrains secondaires en blanc; Stéphanien et Permien en pointillé fin; Cambrien en tireté horizontal; Rhyolites et arkoses de base du Cambrien en pointillé gras; Antécambrien en tireté oblique; Granulite en croix.

L'étude des enclaves des volcans basaltiques plio-quaternaires de l'Escandorgue, qui recouvrent le Causse entre Mendic et Lodévois, vient de me prouver l'exactitude de cette hypothèse.

J'ai trouvé, en effet, des fragments nombreux de granulite schistosée dans les basaltes, brèches et scories basaltiques des centres volcaniques suivants :

([3]) *Mém. Soc. géol. Fr.*, 29, n° 62, 1949, p. 32 et 77.

([4]) *Ibid.*, p. 78.

1° Volcan de Joncels, isolé à mi-chemin entre les villages de Joncels et de Lunas;

2° Sortie possible 1 km au Nord-Est de Cabrierettes, dans le flanc Ouest de l'Escandorgue;

3° Volcan de Soulages (cote 826), l'un des principaux de l'Escandorgue, qui a déjà été signalé par Hélène Michel-Lévy (5), mais sans examen des enclaves;

4° Volcan du Grézac, à l'Est-Nord-Est du village des Plans, sur le plateau de Grézac, sensiblement à égale distance des cotes 666 et 642 (signal de Lauroux), qui n'avait pas été reconnu antérieurement;

5° Neck Nord-Ouest de Mayres, 1 km au Sud-Sud-Ouest du précédent.

Dans les autres sorties, nombreuses, situées au Nord et au Sud des précédentes, je n'ai trouvé aucune enclave granulitique. Comme partout, des éléments du Jurassique et du Trias abondent, ainsi que du Permien dans le Sud. J'ai cependant recueilli quelques quartzites probablement antécambriens dans les necks et filons situés au Sud-Est de la cote 765 de l'Escandorgue au Sud-Ouest des plans, ce qui précise la limite méridionale de l'extension du massif du Mendic.

Des observations précédentes il est permis de conclure :

Le massif granulitique infracambrien du Mendic se prolonge d'au moins une dizaine de kilomètres vers l'Est-Nord-Est sous le Causse du Larzac, jusqu'au Nord des affleurements antécambriens du Lodévois. Il conserve son caractère de batholite intrusif à limites franches et assez redressées sur une distance totale qui dépasse par conséquent 18 km.

Les directions axiales des plis hercyniens, visibles dans les Monts de l'Est de Lacaune, ne subissent pas de changement notable jusqu'au Nord de Lodève. Les terrains antécambriens et cambriens de cette région doivent être considérés comme appartenant au flanc méridional de l'anticlinal du Mendic et se rattachent donc directement au versant septentrional de la Montagne Noire.

GLACIOLOGIE. — *Origine et évolution des glaciers rocheux.*
Note de M. **Louis Lliboutry**, transmise par M. Léon Moret.

A l'origine les glaciers rocheux sont des langues de débris à surface uniforme. Les bourrelets caractéristiques apparaissent ensuite, par le même processus que les sols striés et polygonaux, tandis que les dilatations du mollisol superficiel à son regel nocturne expliquent l'abrupt frontal et la progression vers l'aval. A un stade ultérieur, toute la terre meuble disparaît de la surface.

On appelle glacier rocheux des langues de matériel morainique ayant la forme d'une langue glaciaire, à section transversale légèrement bombée,

(5) *C. R. Som. Soc. géol. Fr.*, 1932, p. 116-117.

de pente assez faible, mais dont le pourtour forme un remblai très raide (35-45°), langue qui souvent s'étire non pas suivant la ligne de plus grande pente, mais parallèlement aux parois raides d'une vallée (1). A leur naissance ils se confondent avec les pentes d'éboulis avoisinantes. Plus bas ils présentent des bourrelets, des bombements allongés dans le sens de l'écoulement. Plus bas encore, là où leur pente est la plus faible, les bourrelets sont transversaux, arqués (convexité vers l'aval), donnant l'impression d'un écoulement.

Dans les Andes de Santiago nous avons pu observer de très nombreux glaciers rocheux à divers stades de leur évolution. Au début leur surface est uniforme et riche en terre meuble. Plus tard les sillons apparaissent : de grandes pierres les garnissent, redressées sur la tranche en majorité (la gélivation intense les débite en lames). Au printemps la neige séjourne plus longtemps dans ces sillons. Dans les très vieux glaciers rocheux, toute la terre meuble a disparu de la surface, qui se réduit à un chaos de blocs. Le mécanisme de formation des bourrelets est donc celui que nous avons déjà signalé pour les sols striés et polygonaux (2). Nous proposons de le désigner sous le nom général de *structuration périglaciaire*.

Le mouvement très lent du glacier rocheux arque les bourrelets, mais ne les forme pas. Dans un glacier rocheux dont la surface renferme encore beaucoup de terre meuble, le remblai périphérique forme dans sa partie haute une falaise de terre dure d'où partent, surtout au coucher du soleil, des coulées de terre et de cailloux. C'est le regel du mollisol superficiel qui dilate alors la surface. Cela suffirait à faire avancer très lentement le glacier.

Quelques mots maintenant sur l'origine de ces langues morainiques. Dans la région, les falaises de microgranites, porphyrites, etc., donnent une très grande quantité d'éboulis, qui s'altèrent rapidement par suite des fortes variations de température et d'humidité, peut-être aussi par la présence abondante de sels (gypse). Aucune pluie torrentielle n'existant, névés et glaciers sont le seul processus d'évacuation. Lorsque l'alimentation devient insuffisante, on peut avoir :

a. un glacier en récession, recouvert dans sa partie basse. Par exemple, glacier rocheux prolongeant le glacier de La Rinconada, à la naissance du Rio Blanco. Il est difficile de préciser où finit la glace. Ce cas est le plus fréquent sur les versants d'envers (Sud);

b. un glacier mort, entièrement recouvert. Par exemple, glacier recouvert « annelé » au Sud du Mono Verde (versant Nord du Nevado Juncal)

(1) J. E. Kesseli, *Geog. Rev.*, 31, 1941, p. 203-227; J. Tricart et A. Cailleux, *Cours de Géomorphologie*, 1, n° 2, C. D. U., Paris, 1953.

(2) L. Lliboutry, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1793.

(comme nous l'a montré une expérience sur modèle réduit effectuée devant nous par le Professeur Lewis, à Cambridge, lorsqu'une masse glaciaire non alimentée en amont s'écoule sur une pente forte, elle se segmente périodiquement, abandonnant des tronçons trop minces pour pouvoir fluer);

c. un glacier d'éboulis ([3]). Par exemple, glaciers rocheux du Torrent Barriga. C'est le cas le plus fréquent sur les pentes d'adret (Nord);

d. un glacier d'éboulis entraîné vers l'aval par surimposition d'un glacier en crue. Par exemple, Glacier du Cerro Negro ([4]);

e. un glacier reformé en dessous d'une chute de séracs, avec incorporation de nombreux débris. Par exemple, glacier rocheux à la naissance du Torrent Flores, sous-affluent du Cachapoal.

Dans tous les cas il se formera à la longue, après disparition de la glace, des langues de matériel morainique, et la structuration périglaciaire leur donnera un aspect final identique.

PALÉONTOLOGIE. — *Découverte de Dipneustes du genre* Protopterus *dans le Tertiaire ancien de Tamaguilelt (Soudan français).* Note de M. **René Lavocat**, présentée par M. Charles Jacob.

Ce genre connu, à l'état fossile, seulement au Congo, en Afrique orientale et en Égypte vient d'être découvert dans le lit osseux phosphaté de Tamaguilelt, attribué à l'Éocène, mais qui pourrait se révéler Oligocène, le gisement du Fayoum en Egypte étant de l'Oligocène inférieur.

La butte de Tamaguilelt, située au Soudan français, dans la vallée du Tilemsi à 150 km au Nord de Gao, comporte un lit osseux phosphaté attribué généralement à l'Éocène, très riche notamment en restes fragmentaires de poissons, spécialement des dentures de Pycnodontes et des aiguillons de Siluridés, et en vertèbres d'Ophidiens du genre *Palæophis*. Au cours de ma mission de 1952-1953 de la Direction Fédérale des Mines et de la Géologie de l'A. O. F., j'y avais recueilli une faune abondante. En étudiant celle-ci, je viens de constater la présence de restes de Dipneustes appartenant au genre *Protopterus*. Il s'agit de dents spléniales et palatines très bien conservées, avec une partie notable de l'os également.

Comme c'est le cas généralement pour *Protopterus* (Dartevelle et Casier lui attribuent cependant une dent à quatre crêtes), les dents comportent seulement trois crêtes, qui offrent la disposition habituelle à ce genre, et la crête mandibulaire antérieure s'élève à son extrémité externe, formant

---

([3]) L. Lliboutry, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1623.

([4]) L. Lliboutry, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1654.

une pointe conique également très typique. Certains échantillons de grande taille se signalent par leur forte robustesse, les os étant lourds et massifs. Les relations des trois crêtes entre elles paraissent extrêmement variables, comme l'a noté déjà E. Stromer ([1]), et il ne paraît pas possible de leur attribuer une valeur taxinomique quelconque. C'est aussi le cas pour les *Protopterus* du Fayoum, le bord antérieur de la fosse pour le cartilage de Meckel est plus reculé que dans les formes actuelles.

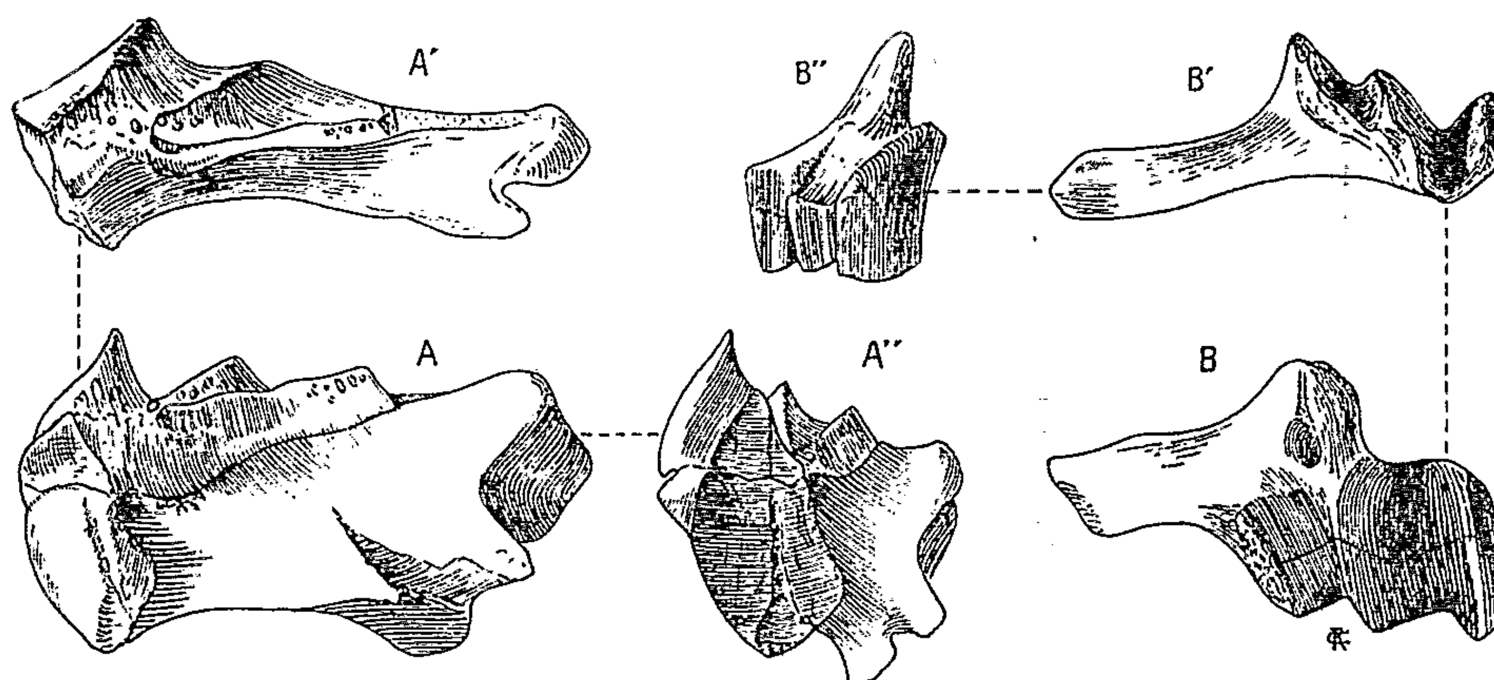


Fig. 1. *Protopterus* de Tamaguilelt × 3/4. — Dentaire et dent mandibulaire : A, Vue latérale. A', Vue occlusale. A'', Vue perpendiculaire au plan symphysaire. — Palatoptérygoïde et dent palatine : B, Vue latérale externe. B', Vue occlusale. B'', Vue antérieure (sagittale).

Les représentants fossiles du genre *Protopterus* sont rares, et n'étaient jusqu'ici connus qu'en trois régions d'Afrique : au Congo, en Afrique orientale et en Égypte; ils y sont en outre d'âge assez récent, Miocène et Pliocène, sauf au Fayoum où ils se trouvent dans l'Oligocène inférieur. Géographiquement, le gisement de Tamaguilelt est situé dans une toute autre région, très loin des autres sites. Stratigraphiquement, on l'attribue généralement à l'Éocène. On doit reconnaître qu'à ce sujet il peut subsister quelques doutes et que, dans l'état actuel de la question, un âge éventuel oligocène ne peut être entièrement exclu. Dans tous les cas, ce gisement constitue avec le Fayoum le plus ancien gîte à *Protopterus* connu actuellement. Sa présence établit en outre un lien de plus avec le complexe faunistique du Fayoum et renforce l'espoir de trouver à Tamaguilelt d'autres éléments communs, notamment des Mammifères, dont j'ai déjà pu signaler quelques fragments ([2]). D'ailleurs est certaine l'association au Soudan français du genre *Protopterus* et du genre *Mœritherium*. La dent de Dipneuste signalée antérieurement ([3]) à In Tafidet peut être attribuée

([1]) *Festschrift Richard Hertwigs*, Bd. 11, 1910.

([2]) R. Lavocat, *C. R. Somm. Soc. Géol. Fr.*, n° 7, 1953.

([3]) C. Arambourg, J. Kikoine et R. Lavocat, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 68.

maintenant avec certitude à *Protopterus*, par comparaison avec celles de Tamaguilelt.

PALÉONTOLOGIE. — *Les Crocodiliens fossiles des dépôts phosphatés du Sud-Tunisien.* Note de M. **Frédéric-Marie Bergounioux**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Une tournée récente dans les exploitations des phosphates du Sud-Tunisien (Metlaoui, Moularès, Redeyef) m'a permis d'étudier un important matériel composé de Chéloniens et de Crocodiliens.

Parmi ces derniers, le genre *Dyrosaurus* Pomel (1) avait fait l'objet de nombreux travaux. Successivement Philippe Thomas (2), Thévenin (3), J. Piveteau (4), et plus récemment C. Arambourg (5) avaient précisé les caractères génériques de ce curieux Mésosuchien.

Grâce aux comparaisons que j'ai pu établir avec les pièces inédites et aux descriptions d'ossements encore inconnus, il m'a été possible de distinguer quelques espèces nouvelles dans ce genre où l'on n'en connaissait, imparfaitement d'ailleurs qu'une seule : *D. phosphaticus* Thomas. D'autres formes originales ont été classées dans des genres qui n'avaient pas encore été établis.

Sous-ordre des Mésosuchiens.

1. Famille des Pholadosauridées. — 1° Genre *Dyrosaurus* Pomel. — Crâne longirostre. Orbites complètement fermées. Grandes fosses temporales (inférieures et supérieures) allongées. Pas de fosses anté-orbitaires. Os nasaux s'étendant jusqu'aux prémaxillaires.

a. D. phosphaticus Thomas. — Diagnose du genre.

b. D. Choumovitchi nov. sp. — Partie occipitale du crâne très élevée par rapport à la région anté-orbitaire. Branche mandibulaire très épaisse. Orbites présentant à l'arrière un profond diverticule à goulot étroit.

c. D. Berneti nov. sp. — Forme très allongée. Partie cranienne de la tête étroite et aplatie. Grandes fosses temporales, longues et rétrécies. Développement considérable du dentaire et rétrécissement de l'angulaire;

(1) *Comptes rendus*, 118, 1894, p. 1396.

(2) *Exploration scientifique de la Tunisie*, Paris, 1893, p. 31-46.

(3) *Ann. de Paléont.*, 6, 1911, p. 95-108.

(4) *Ann. de Paléont.*, 24, 1930, p. 51-71.

(5) *Serv. géol. Maroc*, Notes et Mémoires, 92, 1952, p. 285-311.

articulaire présentant une surface arrondie, plate et horizontale. Museau dont la hauteur est beaucoup plus grande que la largeur.

d. D. variabilis nov. sp. — Fragments de rostre présentant un aplatissement transversal de la mandibule. Dents de section conique, très rapprochées les unes des autres dans la partie symphysaire, largement espacées sur le reste de l'os, souvent séparés par un rétrécissement important de la mandibule qui se trouve ainsi profondément festonnée.

2. Famille des Téléosauridés. — 2° Genre *Phosphatosaurus*, n. gen. — Forme massive et de grande taille, connue seulement par la région mandibulaire. Crâne subrectangulaire. Rostre épais, ne se détachant que progressivement de la partie cranienne, relativement peu allongé et se terminant par une large spatule prémaxillaire portant trois paires de dents inégales. Dents différenciées, les unes coniques, fortes, lisses, avec une petite pointe apicale; les autres presque cylindriques, plus courtes, avec une carène dorso-ventrale, et ornées de fines stries longitudinales.

P. gavialoïdes. — Génotype. Diagnose du genre.

3. Famille des Rhabdosauridés, n. fam. — 3° Genre *Rhabdosaurus*, nov. gen. — Mandibule longirostre remarquable par son développement longitudinal et son rétrécissement progressif et considérable. Section du rostre ovalaire à la symphyse, puis aplatie transversalement et devenant rapidement circulaire. Partie antérieure du museau se terminant par une fine pointe, légèrement arrondie. Dents peu nombreuses, largement espacées, implantées latéralement et parfois en alternance, de part et d'autre de la mâchoire. A l'avant, quatre petites dents.

Rh. acutirostris. — Génotype. Diagnose du genre.

Conclusion. — *a.* Ces déterminations enrichissent notre connaissance des Crocodiliens en provenance de l'Éocène inférieur (Yprésien) de la Tunisie méridionale qui sont désormais distribués en six espèces, appartenant à trois genres et à trois familles.

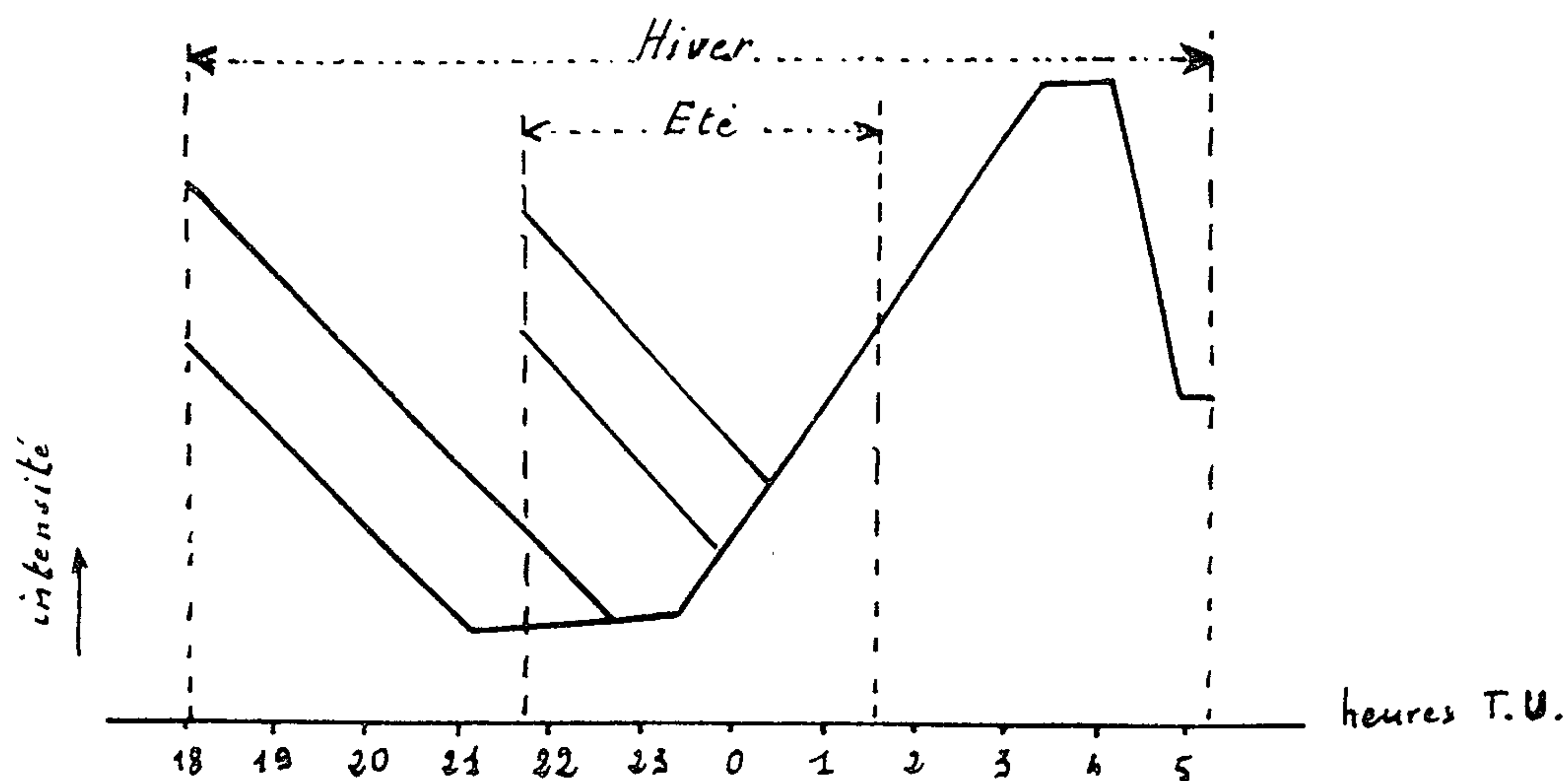
b. Toutes ces formes sont mésosuchiennes. Elles témoignent d'une interpénétration des faunes du Crétacé supérieur et de l'Éocène inférieur que l'on retrouve chez les Mammifères. Elles marquent une continuité des caractères ancestraux qui donne à la faune fossile africaine son aspect archaïque par rapport à la faune européenne des mêmes périodes.

c. Le genre *Dyrosaurus* occupe au début de l'Éocène de très vastes territoires s'étendant du Maroc à la Tunisie et au Sud jusqu'au Nigeria. Il disparaît rapidement et il est le dernier témoin des Mésosuchiens longirostres.

GÉOPHYSIQUE. — *Variations d'intensité post-crépusculaires et nocturnes des bandes de* OH *et* O_2 *du proche infrarouge.* Note (*) de M. **Pierre Berthier**, présentée par M. Jean Cabannes.

L'étude spectrophotométrique des variations d'intensité des bandes de OH conduit à distinguer un aspect post-crépusculaire très caractéristique et un aspect nocturne habituel. Pour O_2 atmosphérique, le renforcement, à la fin du crépuscule du soir n'a pas toujours lieu. Ce résultat et l'aspect des variations nocturnes appuient la suggestion de rapprocher cette émission de celle de la raie verte de O I.

Dans une Note préliminaire [1], j'avais indiqué un aspect caractéristique de variations nocturnes des bandes de OH. L'étude spectrophotométrique suivie [2] confirme cette allure type, qui ne résulte pas seulement d'une moyenne mais paraît habituelle. Je la représente schématiquement figure 1.



Représentation schématique des variations nocturnes des bandes de OH.

Les bandes de OH décroissent dès la fin du crépuscule astronomique, dépression solaire — 18° pendant une durée variable suivant : *a.* les mois de l'année et *b.* l'intensité de départ.

a. Pendant les mois d'hiver, cette durée varie de 2 h 45 à 4 h 30; pendant les mois d'été de 2 h 30 à 3 h.

b. En hiver, la durée est de 2 h 45 si l'intensité de départ est faible,

(*) Séance du 2 mai 1955.

(1) P. Berthier, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1808.

(2) P. Berthier, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1796.

de 4 h 30 si l'intensité de départ est forte, avec des durées intermédiaires pour des intensités intermédiaires.

Pendant cette période de décroissance, on peut dire, en première approximation, que la différence d'intensité entre deux intervalles de temps égaux est, à une constante près, proportionnelle au temps écoulé depuis la fin du crépuscule astronomique. Cette portion de variations d'intensité présente donc un aspect caractéristique et peut se définir comme post-crépusculaire.

A partir de 23 h 30 ou 0 h T. U. commence une croissance plus ou moins rapide, régulière et continue. Sa durée, en été, est brève jusqu'à l'arrivée du crépuscule du matin. En hiver, cette croissance se poursuit pendant 3 h 30 ou 4 h 30, c'est-à-dire jusqu'à 3 h ou 4 h T. U. où elle atteint un palier maximum de 30 mn à 1 h. Le rapport entre l'intensité maximum et l'intensité minimum ou « facteur d'amplification » varie de 1,6 à 2,9 avec une valeur moyenne de 2,05 à l'Ouest. Le court palier maximum d'hiver est suivi d'une décroissance très rapide que vient arrêter l'approche du crépuscule du matin.

Pour O_2 atmosphérique, bande (0,1) à 8 634-8 657 Å, je n'observe pas une allure unique et bien définie des variations nocturnes. Cependant deux formes générales semblent se dégager.

Forme 1. — Après un laps de temps de faible intensité qui suit la fin du crépuscule du soir, la bande croît régulièrement, atteint un maximum d'une durée de 1 à 2 h, puis décroît à nouveau.

Forme 2. — Après un laps de temps d'intensité minimum comme pour la forme 1, en début de nuit, la bande croît jusqu'au crépuscule du matin.

La première forme est parfois complétée par un deuxième maximum d'intensité moindre que le premier et qui se produit vers les 3 ou 4 h T. U. Le premier maximum a lieu vers les 0 à 1 h T. U. pendant les nuits d'hiver, de novembre à février.

De ces observations, il résulte que les périodes de plus faible intensité se rencontrent en première partie de nuit.

Le « facteur d'amplification » est, en moyenne, de 1,80 à 1,90 avec des valeurs de 1,40 à 2,40. Cependant certains rapports dépassent 6 et 7. Il pourrait s'agir de nuits exceptionnelles fortuitement rencontrées par Meinel (3). L'aspect 1 des variations de O_2 atmosphérique est à rapprocher de l'aspect trouvé par Dufay et Tcheng (4) pour les variations de la raie verte de OI, à l'Ouest.

A la fin du crépuscule du soir, l'intensité de la bande n'est pas toujours renforcée d'une manière décelable. Je constate un renforcement prononcé

(3) MEINEL, *Astrophys. J.*, 112, 1950, p. 464.
(4) J. DUFAY et TCHENG, *Ann. Géophys.*, 3, 1946, p. 189.

et de courte durée 21 fois sur 65. Cet aspect irrégulier est encore à rapprocher du renforcement crépusculaire de la raie verte annoncé par Dufay ([5]).

J'ai constaté que les intensités post-crépusculaires et nocturnes de OH et O_2 exceptionnellement fortes du 3 au 10 novembre 1953 correspondent à une période magnétique qui est l'une des plus calmes que l'on ait jamais rencontrées.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Le noyau dans le cycle évolutif du* Plasmodiophora Brassicæ *Woron.* Note de Mme **Panca Heim**, présentée par M. Roger Heim.

Le cycle évolutif débute par la germination des spores en amibes qui confondent leurs cytoplasmes en donnant de jeunes plasmodes capables d'envoyer des pseudopodes dans les cellules voisines. La fusion des noyaux deux à deux (caryogamie), dans les plasmodes adultes, succède à la plasmogamie. Les noyaux diploïdes subissent deux divisions successives pour fournir les noyaux des spores.

Malgré les travaux déjà effectués sur les Plasmodiophoracées, Myxomycètes parasites de Végétaux supérieurs, nombreux restent encore les points à éclaircir : les auteurs ne sont d'accord, ni sur le mécanisme de l'infection, ni sur le développement du Champignon. Les descriptions données de l'évolution, de la structure et des divisions nucléaires, très confuses, ont conduit à des interprétations diverses du cycle évolutif de ces Champignons. On ne connaît pas exactement le moment où se produit la caryogamie. Cook et Schwartz pensent que des zoospores uninucléées s'unissent par paires au début de l'infection; Osborne et d'autres situent la fusion nucléaire avant la formation des spores, tandis que, pour Prowazek, l'union des deux noyaux se fait dans les spores. Dans la présente Note, nous allons résumer nos observations sur *Plasmodiophora Brassicæ* Woron. qui produit l'hypertrophie ou « hernie » des racines du chou. Tous les échantillons de racines, à peine attaquées jusqu'aux tumeurs les plus développées, ont été fixés et colorés par diverses méthodes.

Nous avons constaté qu'à chaque moment de la vie du Champignon correspond un état différent du noyau. Dans les jeunes plasmodes, à cytoplasme presque homogène, les noyaux sont fusiformes et de tailles diverses. Ces jeunes plasmodes envoient des prolongements ou pseudopodes très fins qui traversent les membranes cellulaires. Par ces ramifications, le cytoplasme et les noyaux sont déversés dans la cellule voisine ou même dans les cellules plus éloignées, car ces pseudopodes peuvent s'infiltrer dans les méats avant de pénétrer à l'intérieur d'une cellule. Une fois installé, le nouveau plasmode se sépare de la masse initiale. La réaction nucléale de Feulgen met en évidence des noyaux, souvent

([5]) J. Dufay et M. Dufay, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 1208.

très étirés lorsqu'ils sont entraînés par le flux de cytoplasme. A un stade plus avancé, le plasmode se creuse de vacuoles; les noyaux grandissent et leur forme devient ovale. On constate, en même temps, leur tendance à se rapprocher deux à deux, tendance qui devient de plus en plus marquée jusqu'à leur complète fusion. Le cytoplasme se condense autour de ces noyaux de grande taille, et, sous cet aspect, ceux-ci restent un certain temps en état de repos. Ces noyaux diploïdes subissent ensuite deux divisions successives, à caractère réductionnel, qui aboutissent à la formation des noyaux des spores. Ces dernières peuvent s'arrondir (sans s'entourer d'une paroi) ou germer aussitôt en cellules amiboïdes qui représentent la première génération d'amibes. Celles-ci se divisent à leur tour pour donner une deuxième génération. Si l'on en juge d'après la taille de ces cellules et celle de leurs noyaux, il ne semble pas qu'il existe une troisième génération d'amibes. Les cellules issues de la dernière division s'arrondissent de nouveau et, ou bien demeurent au repos protégées par la membrane de la cellule-hôte qui remplace celle d'un sporange, ou bien elles germent sur place. En effet, nous avons souvent remarqué que les spores modifient à un moment donné leur contour et s'allongent tandis que les noyaux s'étirent simultanément; puis certains groupes de ces cellules s'isolent dans le pseudo-sporange et acquièrent alors l'aspect de jeunes plasmodes : les cellules allongées se fusionnent en une masse de cytoplasme, à noyaux fusiformes, capable d'envoyer des pseudopodes qui, traversant les membranes de l'hôte, envahiront d'autres cellules saines.

En résumé, dans ce Champignon, le jeune plasmode provient de l'association des amibes issues de la germination des spores. Ce jeune plasmode représente le stade de croissance et d'invasion. Il est seul capable de former des pseudopodes. Les plasmodes adultes ne se déplacent pas et représentent un stade de repos; à l'intérieur de ceux-ci, les noyaux diploïdes se divisent, prélude à la formation des futures amibes.

MYCOLOGIE. — *Transmission du caractère luminescent en rapport avec le phénomène de Buller chez* Panus stipticus (*Bull.*). Note de M[me] **Paule Terra**, présentée par M. Roger Heim.

En diploïdisant un haplonte non luminescent de *Panus stipticus* français par un diplonte luminescent d'une souche américaine, on peut voir cet haplonte devenir à la fois luminescent et bouclé; la fructification née sur ce nouveau mycélium donne 50 % d'haplontes luminescents et 50 % d'haplontes obscurs.

Quintanilha (¹) puis nous-même (²) avons entrepris l'étude génétique du

(¹) *Bol. Soc. Broteriana*, 2e série, 13, 1938-1939, p. 425-486.
(²) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1438.

phénomène de Buller en confrontant un mycélium haploïde $A^3 B^3$ et un mycélium diploïde $A^1 B^1 + A^2 B^2$. L'analyse de la descendance des carpophores, nés de subcultures issues de la plage $A^3 B^3$, démontre que le noyau de fusion de leurs basides a pour formule soit $A^1 A^3$, $B^1 B^3$ soit $A^2 A^3$, $B^2 B^3$.

Ce qui prouve que le mycélium qui ne comprenait initialement que les facteurs $A^3 B^3$ a acquis l'un des couples de facteurs du diplonte confronté avec lui.

On explique couramment ce résultat par le passage d'un des noyaux du diplonte dans l'haplonte. Mais on peut se demander si l'acquisition, par l'haplonte, de nouveaux facteurs de polarité prouve le passage effectif d'un noyau les contenant.

En effet les auteurs ont déjà signalé de nombreuses mutations des gènes de polarité et l'on ne peut écarter *a priori* la possibilité d'une induction hormonale dans des phénomènes de cet ordre.

Il est donc fort souhaitable de prouver la transmission d'un gène indépendant des gènes de polarité.

Dans son étude sur l'interfertilité des souches américaines luminescentes et des souches européennes obscures du *Panus stipticus* (Bull.), R. Macrae [3] a précisément montré que le caractère luminescent, qui est dominant, est indépendant des facteurs de polarité.

Nous avions donc avec les deux races de cette espèce un matériel exceptionnel.

Grâce à M. K. Nobles, qui nous envoya trois souches luminescentes de *Panus stipticus* (n^{os} F 2189, 9518 et 35289), nous avons pu obtenir, par fructification de deux d'entre elles (F 2189 et 35289), un grand nombre de cultures monospermes qui sont toutes luminescentes [4] (68 haplontes de la souche F 2189, et 55 de 35289).

La fructification nécessitant un certain laps de temps, nous avions entrepris simultanément des confrontations entre des cultures monospermes (numérotées de 1 à 15) d'un *Panus stipticus* français, et les souches américaines diploïdes.

Dans ces confrontations nous avons vu la plage occupée par l'haplonte devenir à la fois luminescente et bouclée, et cela de façon progressive à partir de la ligne de contact. Le mycélium ainsi obtenu a fructifié, ce qui nous a permis de réaliser des cultures monospermes.

Dans le tableau ci-dessous nous indiquons, de gauche à droite :

1° la confrontation réalisée;

---

(3) *Canad. J. Res.*, 20, 1942, p. 411-434.

(4) Nous insistons sur ce point parce que R. Macrae, dans des observations du même type, avait toujours trouvé quelques haplontes non luminescents.

2° le nombre de cultures monospermes obtenues à partir de la fructification du mycélium diploïdisé;

3° le nombre des cultures luminescentes (L);

4° le nombre des cultures non luminescentes (*l*).

Confrontations.	Nombre de cultures obtenues.	luminescentes (L).	obscures (*l*).
1 × 35 289	178	83	95
5 × 35 289	48	24	24
3 × 2 189	179	90	89
5 × 9 518	86	42	44

Nous voyons que les haplontes L et *l* sont produits en nombre sensiblement égal.

Pour chaque carpophore la confrontation des cultures monospermes qui en sont issues permet de les répartir en quatre groupes de polarité, comme le montre l'exemple suivant (confrontation 5 × 35 289), où les haplontes du premier groupe sont compatibles avec ceux du second, les haplontes du troisième l'étant avec ceux du quatrième :

1, 8, 9, **12**, 16, 17,
2, **3**,
4, **5**, **13**, **14**, **15**, 18,
6, 7, 10, **11**, 19, **20**.

Les haplontes L étant indiqués par des caractères gras, on voit facilement que, comme l'avait reconnu R. Macrae, les gènes de luminescence sont indépendants des gènes de polarité.

Nous avons ensuite confronté un représentant de chacun de ces groupes avec les huit types d'haplontes des deux souches parentales, pour reconnaître la correspondance entre leur constitution factorielle et celle de leurs ascendants.

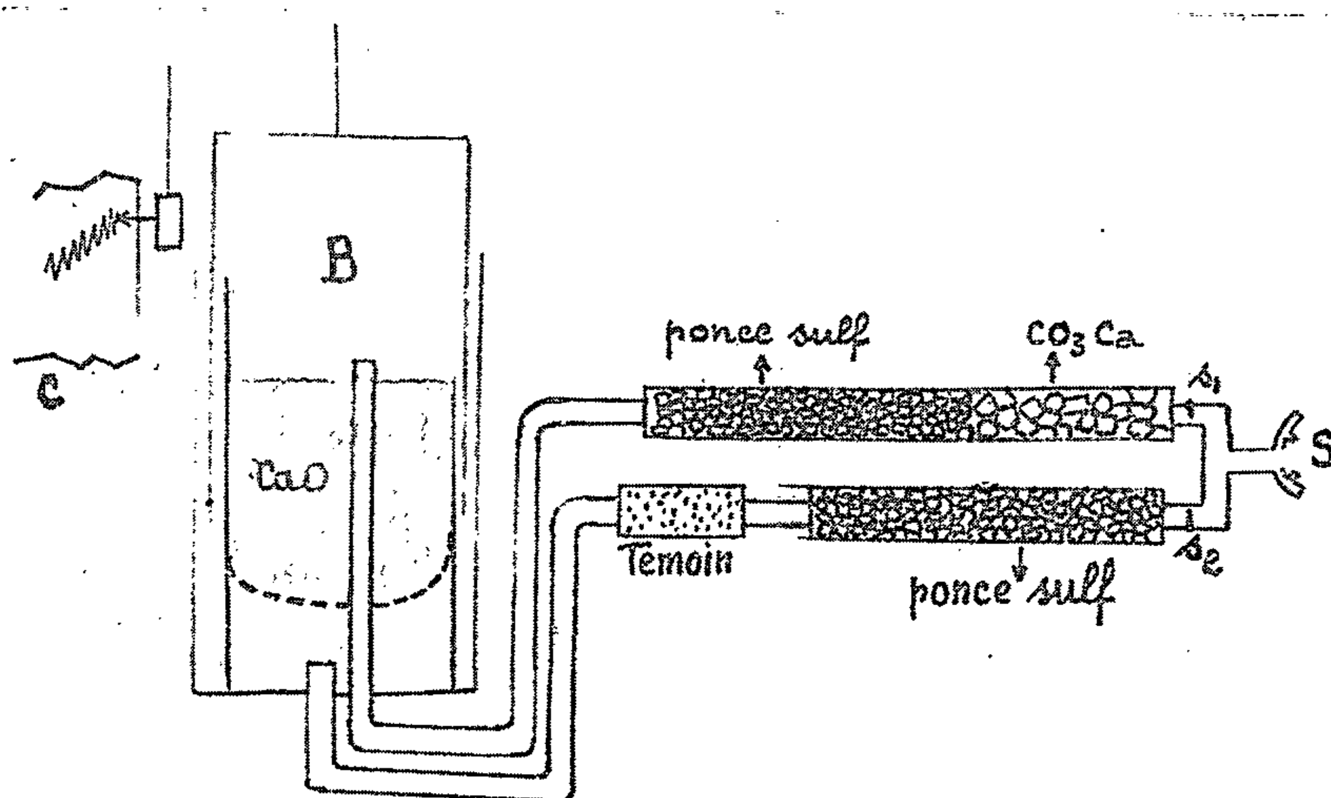
Nous avons ainsi constaté que *Panus stipticus* (Bull.) se comporte de la même manière que *Coprinus radiatus* Fr. dans les essais de Quintanilha, et que *Schizophyllum commune* Fr., *Cytidia flocculenta* (Fr.) et *Leucoporus brumalis* (Pers.) dans les nôtres. Mais, fait nouveau, *nous observons pour la première fois, l'acquisition par l'haplonte d'un facteur autre qu'un facteur de polarité*.

Il nous semble difficile d'expliquer l'acquisition simultanée par l'haplonte de trois gènes indépendants autrement que par une transmission matérielle du diplonte à l'haplonte. L'hypothèse de Buller, selon laquelle une migration nucléaire serait à l'origine de la diploïdisation, apparaît donc de plus en plus vraisemblable.

PHYSIOLOGIE. — *Sur l'élimination de l'eau pulmonaire au cours de l'effort.* Note de MM. **Michel Castillon du Perron**, **Jean-François Joliet** et M[lle] **Simone Andrivet**, présentée par M. Léon Binet.

Au cours d'une activité normale, le besoin de l'organisme en oxygène commande la ventilation pulmonaire, et le volume d'oxygène absorbé est grossièrement proportionnel à la quantité d'air inspiré.

Parallèlement, la quantité d'eau éliminée par les voies respiratoires est sensiblement proportionnelle au volume d'air expiré, aussi Schmidt-Nielsen ont-ils cherché quelle était chez l'Homme et chez les animaux, la masse d'eau exhalée par centimètre cube d'oxygène absorbé. Pour l'Homme, ces auteurs admettent la valeur de 0,84 mg qui correspond approximativement à la saturation de l'air expiré. Or, d'une part, nous avons montré que, dans les conditions normales, au repos, cet air avait un degré de saturation voisin de 0,7; d'autre part, que chez plus de trente sujets étudiés, la quantité d'eau éliminée par les poumons était en moyenne de 0,63 à 0,65 mg par centimètre cube d'oxygène consommé (¹).



Il nous a paru utile de reprendre cette étude au cours de l'effort physique. A cet effet, nous avons utilisé un cycle d'entraînement, qui avait été étalonné au préalable. L'enregistrement était fait en « état stationnaire » après 3 à 4 mn d'effort. Le montage était le même que dans les expériences précédentes à cette différence que le sujet inspirait de l'oxygène, et non de l'air. L'oxygène était

(¹) *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 620 et **240**, 1955, p. 1806.

desséché sur la ponce sulfurique et la vapeur d'eau exhalée était retenue dans un tube de ponce pesé avant et après l'expérience. Le marbre concassé introduit en aval du tube desséchant neutralise les traces de vapeurs acides qui pourraient être entraînées par l'air inspiré. Le tube témoin est garni d'anhydron. La longueur de la colonne desséchante est de 20 cm environ, celle de la colonne absorbante de 30 cm. Leur diamètre est de 5 cm, leur poids est de 4 à 500 g. Les pesées sont effectuées sur une balance dont la charge maximum est de 1 kg et la sensibilité 5 mg.

Dans le tableau suivant sont réunis quelques-uns des résultats obtenus.

	Effort.				Repos.	
Sujets.	Puissance (W).	Consommation ($cm^3 O_2$/mn).	H_2O (g/mn).	$\frac{mg H_2O}{1 cm^3 O_2}$.	Consommation (O_2/mn).	$\frac{mg H_2O}{1 cm^3 O_2}$.
1..........	90	830	0,425	0,51	280	0,61
2..........	80	680	0,400	0,59	270	0,64
3..........	80	630	0,400	0,63	250	0,65
4..........	90	870	0,470	0,54	290	0,63
5..........	90	770	0,375	0,49	300	0,61

La quantité d'eau éliminée par centimètre cube d'oxygène absorbé a donc diminué sensiblement. Il n'en reste pas moins vrai que l'on peut par une simple pesée mesurer le métabolisme d'un individu normal, au repos ou au cours d'une activité très réduite, avec une précision au moins égale à celle que donnent les appareils courants du type Benedict. Au cours des efforts importants, d'autres mécanismes, et en particulier la sudation, se surajoutent à l'élimination pulmonaire de l'eau de combustion.

D'ailleurs, le tableau suivant montre que les résultats obtenus par la méthode classique et par pesée de l'eau exhalée sont tout à fait comparables, si l'on admet une erreur relative de 1/10e environ.

		Volume	
Sujet assis au repos.	H_2O mg/mn (m).	O_2 calculé $\left(\frac{m}{0,65}\right)$.	O_2 mesuré (Benedict) (0°-760mm Hg).
JF J	185	285	270
A M....................	200	310	320
S C....................	150	230	250
C.......................	235	360	360
Ha	225	350	360
Gi......................	220	290	315
Yv......................	210	320	300
J........................	200	310	300

Cette méthode ne demande qu'un appareillage simple et peu onéreux. Il présente en outre l'avantage de fournir directement le volume d'oxygène consommé à 0° C sous la pression de 760 mm de mercure.

ÉLECTRO-PHYSIOLOGIE. — *L'activité électrique normale des différents tissus du cœur de Chien.* Note de MM. **Édouard Coraboeuf**, **René Distel** et **Jacques Boistel**, présentée par M. Léon Binet.

Il est possible, à l'aide de microélectrodes intracellulaires, d'enregistrer une activité électrique différente, selon que l'on s'adresse à du tissu conducteur, à du myocarde ventriculaire ou à du myocarde auriculaire, dans des conditions physiologiques normales. L'électrogramme monophasique obtenu présente une dépolarisation initiale et un plateau dont l'amplitude, la durée et le décours diffèrent suivant le tissu.

Une microélectrode dont la pointe a un diamètre inférieur à 0,5 μ, insérée dans un fragment de tissu cardiaque de Chien, permet d'enregistrer les variations du potentiel électrique d'un seul élément de tissu, au cours des différentes phases de son activité [1]. Ces variations sont, dans une large mesure, caractéristiques de ce genre de tissu, quelle qu'en soit l'origine (Chien, Chat, Veau, etc.). En outre, elles ne dépendent guère des conditions expérimentales (enregistrement *in situ* ou *in vitro*, sur tissu artificiellement stimulé ou battant spontanément).

Sur les préparations en bon état physiologique, les enregistrements diffèrent selon que l'on s'adresse à du tissu conducteur (fibres de Purkinje), à du tissu myocardique ventriculaire [2] ou à du tissu auriculaire.

Le cycle d'activité électrique d'une fibre cardiaque peut, commodément, être défini par cinq phases successives numérotées de 0 à 4. Les quatre premières correspondent au potentiel d'action proprement dit (systole électrique); la cinquième (phase 4) à une phase de dépolarisation lente séparant deux potentiels d'action successifs (diastole électrique). La phase 0 est la phase ascendante du potentiel d'action, la phase 1 la phase descendante de la pointe de ce potentiel, les phases 2 et 3 correspondent respectivement à son plateau et à sa chute.

Le potentiel d'action d'une fibre de Purkinje (*fig.* 1 A) se caractérise par son apparition spontanée, par une pointe bien individualisée suivie d'un plateau d'amplitude plus faible et d'assez longue durée (de 300 à 600 ms). La phase 4 a une pente plus ou moins accentuée, plus grande quand on s'approche du foyer de l'automatisme (« pace maker » des auteurs de langue anglaise).

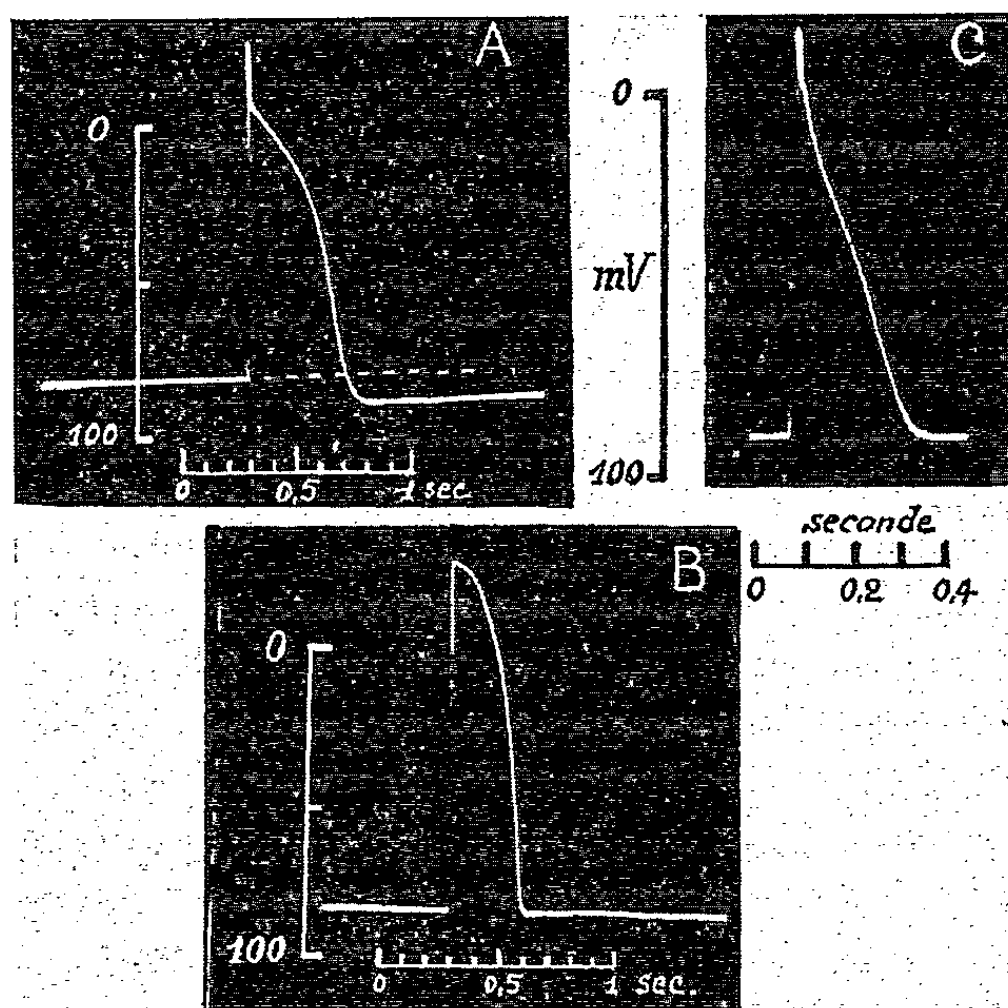
Le potentiel d'action du tissu myocardique ventriculaire se caractérise par une pointe noyée dans un plateau de grande amplitude (phase 1 inexistante) (*fig.* 1 B). La durée de ce plateau est souvent plus faible que dans le cas du tissu conducteur (de 200 à 400 ms). La phase 3 est plus

(1) É. Coraboeuf et S. Weidmann, *C. R. Soc. Biol.*, 143, 1949, p. 1360.

(2) É. Coraboeuf, R. Distel et J. Boistel, *C. R. Soc. Biol.*, 147, 1953, p. 1757.

abrupte, la pente de la phase de dépolarisation lente diastolique est absolument nulle.

Le potentiel d'action auriculaire a une silhouette triangulaire, due au fait que les phases 1, 2 et 3 possèdent des pentes voisines et se trouvent approximativement dans le prolongement l'une de l'autre. Sa durée varie entre 150 et 300 ms (*fig.* 1 C). Le potentiel de membrane du tissu auriculaire a sensiblement même valeur que le potentiel de membrane des tissus conducteur et ventriculaire, soit 90 mV. Le potentiel d'action de ces deux tissus est d'environ 120 à 130 mV.



Activité électrique d'un élément de tissu cardiaque, enregistrée à l'aide d'une microélectrode intracellulaire. A : tissu conducteur en activité spontanée; B : tissu myocardique ventriculaire stimulé électriquement; C : tissu myocardique auriculaire stimulé électriquement. Trait vertical : 100 mV. Le niveau 0 correspond au potentiel de la microélectrode lorsqu'elle se trouve hors de la fibre.

Les préparations de tissu ventriculaire sont silencieuses dans tous les cas où le tissu se trouve dans un état physiologique normal et où il ne comporte aucun fragment de tissu conducteur (préparation prélevée dans la région épicardique).

Dans tous les cas, que les potentiels ventriculaires soient déclenchés par l'activité spontanée d'un fragment de tissu conducteur inclus dans la préparation, ou qu'ils soient provoqués par une stimulation électrique convenable, il n'apparaît jamais de dépolarisation lente diastolique. Celle-ci reste, dans les cas normaux, caractéristique du tissu conducteur et est liée à la genèse de l'automatisme ([3]).

([3]) É. Coraboeuf, R. Distel et J. Boistel, *J. Physiol. Fr.*, 46, 1954, p. 309.

Les particularités d'aspect de l'activité électrique ci-dessus mentionnées concernant les trois tissus cardiaques sont, sur des préparations normales, suffisamment marquées pour que l'on puisse, au premier coup d'œil, reconnaître l'origine du fragment interrogé.

Le problème se pose naturellement de savoir quelles sont les causes physiologiques ou biochimiques, déterminant les caractéristiques de l'activité électrique des divers tissus cardiaques. Dans une prochaine publication nous montrerons que les particularités décrites ci-dessus varient notablement dès que les conditions physiologiques normales ne sont plus remplies. En règle générale, l'élément le plus labile de l'activité électrique apparaît être le plateau du potentiel d'action.

PSYCHOPHYSIOLOGIE. — *Élaboration des relations corticales : le foyer d'excitation supplémentaire.* Note de Mme **Catherine Popov**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'accroissement de l'excitation visuelle (sensation lumineuse) par le son [1] permet de supposer l'existence d'un foyer d'excitation supplémentaire surajouté. D'après nos recherches, ce foyer, une fois apparu, se stabilisait progressivement, par répétitions des stimuli combinés, ou bien disparaissait complètement, réalisant ainsi l'extinction du conditionnement.

A première vue, certains sujets, qui, dès le début, ne réagissent pas à la stimulation sonore (*fig.* 1 *a*) par la baisse des ondes α nous paraissaient ne pas suivre la règle générale. Chez ces personnes, en effet, la seconde association de l'agent conditionné avec la lumière et les stimulations combinées suivantes, ne provoquent pas l'arrêt des ondes α dès le début de la stimulation sonore, mais seulement à l'apparition de la lumière (*fig.* 1 *b*). Ces personnes ne semblent donc pas pouvoir former de foyer d'excitation supplémentaire. Mais des recherches précises nous ont montré que le foyer s'est formé quand même.

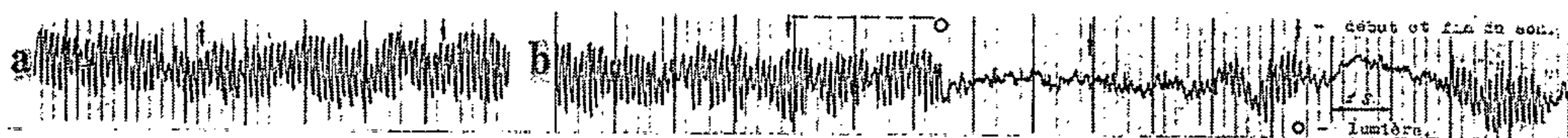


Fig. 1. — Tracé EEG normal, cas particulier (*voir* texte).

Par exemple, chez le sujet JN, le son au début ne modifie pas le tracé de ce sujet. Lors de la première stimulation combinée, le son, comme toujours ne produit aucun effet. La lumière donnée 3 s après, fait tomber les ondes α. Action prolongée après cette première stimulation

(1) Mme C. Popov, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1859.

combinée : 66 s. Au cours de la deuxième stimulation combinée les α ne tombent pas pendant la période de retard (p. r.), contrairement aux autres sujets. Mais la durée de l'action prolonrée de cette deuxième stimulation combinée est de 158 s. De même les images consécutives furent plus nombreuses et de couleur plus intense, après la deuxième stimulation combinée, comme cela fut constaté chez tous les autres sujets normaux. Le conditionnement s'est ensuite formé normalement : après 8 stimulations combinées, la stimulation sonore seule qui succéda a provoqué tout le cycle des phénomènes, y compris les images consécutives.

Ainsi, tous les sujets normaux, quel que soit leur type électroencéphalographique, suivent la règle générale de formation du foyer d'excitation supplémentaire.

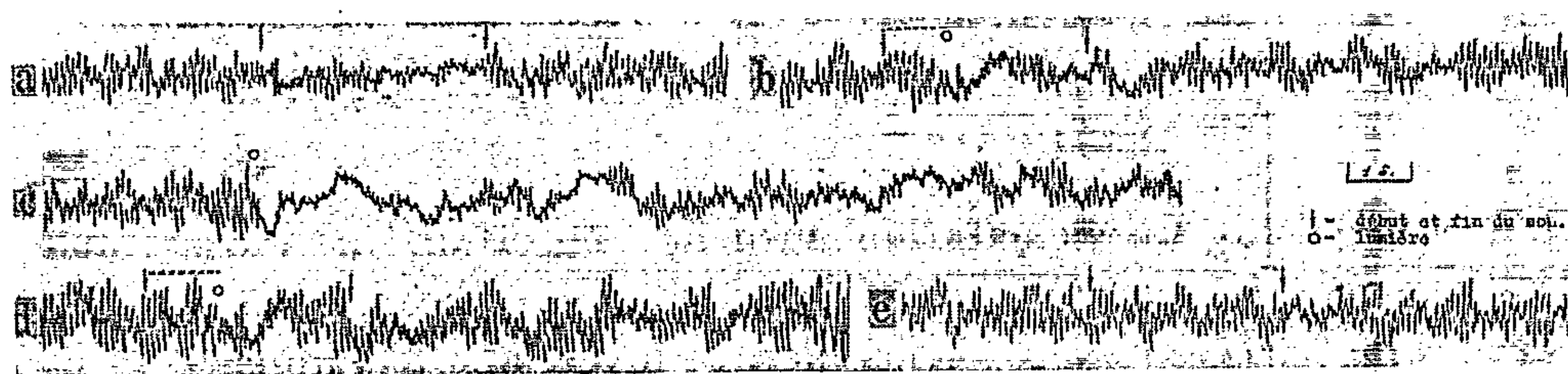


Fig. 2. — Tracé EEG pathologique (*voir* texte).

Très différent est le cas des sujets pathologiques. Nous avons eu l'occasion d'étudier le cas du sujet CJ. Le son au début provoqua l'arrêt des ondes α et ne perdit son action brusquement qu'après 60 stimulations répétées. Sur la figure 2 *a*, on voit que le son est toujours actif à la 55e stimulation. Ensuite, le son associé à la lumière n'augmente pas l'excitation visuelle, c'est-à-dire que : 1° il n'y a pas de baisse des ondes α après le début du son (*fig.* 2 *b*); 2° en comparant l'action de la lumière seule (*fig.* 2 *c*) et celle de la 4e stimulation combinée (*fig.* 2), on voit qu'il n'y a pas d'accroissement de l'excitation visuelle par le son. A force de répéter un grand nombre de fois la stimulation combinée, l'inhibition interne commence à se développer. Ainsi l'effet de la lumière dans la 25e stimulation combinée (*fig.* 2 *d*) est beaucoup moins exprimé que l'effet de la lumière seule (*fig.* 2 *c*), contrairement aux sujets normaux. Le cycle contenant les éléments de deux centres n'a pas pu se former, ce sujet ne pouvant pas élaborer de relations entre les deux zones corticales. Le son donné seul, après de nombreuses stimulations combinées, restera inactif (*fig.* 2 *e*). Signalons que ce sujet, âgé d'une quarantaine d'années n'avait jamais pu apprendre à lire ni à écrire et présentait un défaut de la parole (parlait peu et s'expliquait par gestes).

Nous avons examiné un type semblable, mais plus marqué, d'une fillette

de quatre ans et demi (service du Professeur Heuyer) et qui, bien qu'ayant une audition normale, ne savait absolument pas parler. Nous n'avons pas vu le foyer d'excitation supplémentaire sur ses tracés. Le conditionnement électroencéphalographique (son-lumière) ne s'est pas encore formé après 57 stimulations combinées, l'épreuve de son seul étant toujours inactif. Chez ce sujet aussi, on a remarqué la diminution progressive de l'effet de la stimulation combinée.

Parmi les enfants examinés par nous dans le même service, citons encore le cas d'un garçon de 11 ans qui ne parlait pas, pouvait seulement répéter des syllabes isolées, bien que l'intelligence et l'audition soient normales. Il ne se formait pas de foyer d'excitation supplémentaire sur ses tracés.

Par conséquent, en présence de sujets présentant une activité corticale défectueuse particulière, nous avons constaté qu'il n'y a pas d'accroissement de l'excitation visuelle par le son, ni vu de foyer d'excitation supplémentaire sur les tracés. Peut-être celle-ci pourrait-elle s'effectuer après de très nombreuses répétitions qu'il n'est souvent pas possible de réaliser. D'après nos recherches, cela signifie que les cycles n'ont pas eu la possibilité de se former chez ces personnes.

Ceci nous permet de penser que le *foyer d'excitation supplémentaire est indispensable à la formation de cycles contenant les éléments de deux centres et davantage, c'est-à-dire pour élaborer les connexions corticales.*

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Action des ultrasons sur le blastoderme non incubé d'Oiseau.* Note de MM. **Hubert Lutz, Charles Bonhomme**, et M[me] **Yvonne Lutz-Ostertag**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Dans cette Note nous rapportons les résultats obtenus par irradiation aux ultrasons du blastoderme non incubé de l'œuf de Poule. L'appareil qui a servi à ces expériences donne 5 W acoustiques pour une surface de 7 cm^2 à une fréquence de 1000 kHz; mais seule une petite surface (cercle de 4 mm de diamètre) correspondant à celle du blastoderme est utilisée; la durée des irradiations est régulièrement de 10 mn.

Sur 68 blastodermes irradiés, 12 sont morts avant le 2[e] jour de l'incubation et 10 ont donné des embryons normaux. Les 46 autres embryons ont tous montré des malformations localisées sur le système nerveux. Le mésencéphale est généralement largement étalé; dans certains cas il n'est recouvert par aucun tégument; dans d'autres, au contraire, des brides d'ectoderme et de mésoderme le maintiennent encore; le bourgeon frontal n'est pas toujours descendu, ce qui entraîne comme conséquence la cyclopie.

Le tube nerveux présente lui aussi des malformations caractéristiques;

le canal de l'épendyme est irrégulier et subit même une sorte de fragmentation; on voit alors 2, 3 ou 4 canalicules sans relation entre eux. De plus dans la région postérieure, le tube nerveux est extrêmement réduit ou fait même entièrement défaut; dans quelques cas il en est d'ailleurs ainsi pour tout le système nerveux troncal.

La position des membres est, elle aussi, caractéristique; les pattes et les ailes, toujours bien développées, sont soit symèloïdes, soit symèles; il s'agit là de monstruosités rares à l'état spontané. Nous ne relevons dans cette Note que les malformations principales; mais en réalité nous avons pu trouver sur quelques échantillons des réductions du mésonéphros, du tube digestif et des altérations de la chorde.

Ces expériences mettent donc essentiellement en relief l'action des ultrasons sur le système nerveux et sur la position des pattes et des ailes. Mais avant de pouvoir conclure à une telle action, on pouvait cependant se demander si l'effet obtenu n'était pas dû à une ouverture précoce des œufs. En effet, pour pouvoir appliquer la tête émettrice sur le blastoderme, on est obligé de pratiquer une ouverture dans la coquille; elle est d'ailleurs obturée immédiatement après l'irradiation à l'aide d'une lamelle de mica et de la paraffine. A aucun moment, le blastoderme ne vient en contact direct avec l'air et n'arrive ainsi à se dessécher; avant et après l'opération une mince couche d'albumine le recouvre.

Or, dans une série témoin, 127 œufs, ouverts dans les mêmes conditions, mais sans subir d'irradiation aux ultrasons, observés entre le 3e et le 10e jour de l'incubation, ont donné les résultats suivants : 113 embryons sont normaux; les 14 autres présentent des malformations diverses telles que la duplication axiale antérieure ou postérieure, la cœlosomie, la réduction de l'amnios, la microphtalmie unilatérale, l'anencéphalie, l'anourie, l'omphalocéphalie. Les monstruosités ainsi obtenues sont donc des plus variées; il n'y a aucune régularité dans les effets tératogènes provoqués par l'ouverture de l'œuf; de plus le pourcentage d'embryons monstrueux est faible. Dès lors il est possible d'attribuer les résultats rapportés plus haut aux ultrasons.

Ces expériences permettent de conclure à une action des ultrasons sur le système nerveux; il nous est encore impossible d'expliquer le mécanisme intime d'une telle action; toujours est-il que les ultrasons amènent des modifications dans le développement embryonnaire; elles se manifestent, soit par une fragmentation, soit par une réduction ou même par une disparition du système nerveux central; en même temps, les ébauches des membres tendent à se rapprocher et dans certains cas à se souder. En somme, les ultrasons semblent être la cause d'un abaissement du pouvoir morphogénétique du blastoderme de poulet.

ZOOLOGIE. — *Sur le remaniement du sous-ordre des Poissons Plectognathes et la définition d'un nouveau sous-ordre : les Orbiculates.* Note de M[lle] **Yseult Le Danois**, présentée par M. Louis Fage.

En 1817 Cuvier réunit dans le sous-ordre des Plectognathes, les Balistes, Coffres, Poissons-lunes et Orbes épineux à deux ou quatre dents, jusqu'alors placés soit dans les Branchiostèges (Artedi 1738), soit parmi les Cartilagineux (Pennant 1769), avec comme caractère essentiel la soudure des intermaxillaires et des maxillaires. Cuvier plaçait les Plectognathes parmi les Téléostéens très inférieurs. Cope (1870) remarquant leur physoclystie, sans dissocier le groupe, le plaça tout entier parmi les Acanthoptérygiens les plus perfectionnés. Ces différences d'appréciation conduisent à cette conclusion : les Plectognathes sont à la fois des Poissons archaïques et aussi des Acanthoptères très évolués, il n'y a aucune unité dans le sous-ordre.

Les Balistes se rattachent directement au type percoïde : forme ovalaire, présence d'une première dorsale et de ventrales épineuses; plaques dermiques dérivées d'écailles cténoïdes; squelette bien ossifié; base double du crâne avec courbure nucale; séparation des pariétaux par jonction du supraoccipital et des frontaux; palatins libres simplement articulés au vomer; présence d'un urohyal; épipleuraux bien développés; structure percoïde de la ceinture scapulaire; ptérygiaux de petite taille non soudés à cette ceinture; musculature du type classique des Perciformes. Cope a parfaitement défini la place des Balistides comme la forme la plus spécialisée du sous-ordre des Squammipinnes de Jordan parmi les Acanthoptérygiens Perciformes.

C'est bien loin de ces Acanthoptères qu'il faut situer les autres familles : Orbes épineux, Coffres et Poisson-lunes. Tous leurs caractères sont primitifs : nageoires uniquement formées de rayons mous; dorsale et anale opposées l'une à l'autre et rejetées en arrière; absence de ventrales; faible ossification du squelette; base du crâne simple sans courbure nucale; union des pariétaux en ligne médiane; palatins soudés au vomer; suspension de la ceinture scapulaire à partir de la région otique; ptérygiaux bien développés soudés à cette ceinture; téguments garnis de piquants, de boucles ou de plaques ou constitués soit par une couche cartilagineuse dure, soit par une carapace; forme sphérique ou polyédrique avec le plus souvent gonflement abdominal; musculature complexe, avec superposition de couches sous-cutanées, chevauchement des muscles obliques et présence de trapèzes. Cet ensemble cohérent de caractères justifie la création d'un nouveau sous-ordre pour lequel nous proposons le nom de *Orbiculati*.

Il prend place parmi les Téléostéens primitifs, du type des Malacoptérygiens médiopariétaux, au voisinage des Isospondyles, des Ostariophysaires, des

Haplomi ou Isoptérygiens et des Heteromi. L'isoptérygie de la dorsale et de l'anale les rapproche des Haplomi, leur physoclystie des Heteromi. Leurs variations tégumentaires rappellent celles des Silurides et Loricarides. L'évolution géologique des Orbiculates se situe à l'Éocène.

Par l'étude des collections du Muséum National d'Histoire Naturelle, par l'examen de plus de 60 crânes, nous avons établi une filiation très sûre des familles et basé sur les variations ostéologiques la détermination des espèces. Le sous-ordre des *Orbiculati* comprend les divisions suivantes :

I. *Orbispiniformes* ou *Tetraodontoidea*. — Familles : *Xenoteridæ; Colomesidæ; Diodontidæ; Tetraodontidæ; Lagocephalidæ*.

Poissons de forme spérique, à fort gonflement, à peau garnie de boucles, de piquants ou d'épines, à système de canaux latéraux-muqueux très développé, à bec formé de deux ou quatre dents.

Les Xénoptérides à caractères archaïques (disposition des os du crâne, nombre élevé de vertèbres et de rayons des nageoires) représentent la souche commune de tous les Orbiculates. — Les Colomésides, avec variation de leur formule dentaire, établissent la transition vers les Diodontides. La forme fossile décrite par L. Agassiz *Diodon tenuispinus* est un Coloméside par la forme de son crâne où les frontaux sont exclus du bord orbitaire et le type du nouveau genre *Prodiodon*.

II. *Ostracioniformes* ou *Ostraciontoidea*. — Familles : *Canthigasteridæ; Aracanidæ; Ostracionidæ*.

Poissons à forme triédrique ou polyédrique, avec durcissement des tissus chez les Canthigastérides et formation d'une carapace de plaques hexagonales, encore incomplète chez les Aracanides et complète chez les Ostracionides.

Les Canthigastérides, jusqu'ici rattachés aux Tétraodontes, se placent parmi les Ostracioniformes par la forme de leur corps, la disposition des os du crâne, l'absence de système latéro-muqueux, la réduction des organes olfactifs.

III. *Moliformes* ou *Moloidea*. — Familles : *Ranzanidæ; Molidæ*.

Le développement larvaire justifie la distinction de deux familles. Les larves de *Ranzania* (type *Ostracion boops*) représentent un stade ancestral apparenté aux Ostracionides. Celles de *Mola* (type *Molacanthus*) rappellent les Diodontes, avec indication d'un gonflement abdominal.

IV. *Triodontiformes* ou *Triodontoidea*. — Famille : *Triodontidæ*.

Le *Triodon* présente tous les caractères des Orbiculates mais il possède un os pelvien en fanon qui l'a fait rapprocher des Balistides. Cet os est soit un vestige des ventrales ancestrales, soit un organe acquis pour soutenir le gonflement. La position systématique du *Triodon* reste très incertaine.

En conclusion l'ancien sous-ordre cuvierien des Plectognathes doit être démembré; les Balistes se rattachent aux Acanthoptérygiens Perciformes; les Orbes épineux, les Coffres, les Poissons-lunes constituent le sous-ordre des *Orbiculati* et prennent place parmi les Téléostéens Malacoptérygiens.

BIOLOGIE. — *Influence de la Réserpine sur le cycle œstral de la Ratte.* Note de Mme **Lucette Mercier-Parot** et M. **Herbert Tuchmann-Duplessis**, présentée par M. Robert Courrier.

La Réserpine, alcaloïde isolé à partir du *Rauwolfia serpentina*, perturbe le cycle œstral de la Ratte. Des doses journalières de 50 γ suppriment très rapidement l'œstrus. Le diestrus persiste pendant toute la durée du traitement. L'arrêt de celui-ci fait réapparaître, de 6 à 8 jours plus tard, une kératinisation vaginale normale.

En 1952, J. M. Mueller, E. Schlittler et H. J. Bein (1) isolèrent à partir d'une plante exotique, le *Rauwolfia serpentina*, un nouvel alcaloïde : la réserpine. Les recherches pharmacodynamiques de H. J. Bein (1953) (2) montrèrent que cet alcaloïde ($C_{33}H_{40}O_9N_2$) possède, en plus de ses remarquables propriétés hypotensives, une action sédative sur le système nerveux central. Son administration, soit par voie parentérale, soit par voie buccale, diminue l'activité spontanée et provoque un certain degré de somnolence avec bradycardie et vaso-constriction périphérique.

Des recherches, à vrai dire encore incomplètes, conduisent à penser que la réserpine pourrait agir sur une zone de l'hypothalamus au niveau de laquelle les fonctions du système nerveux central et autonome se trouvent être intégrées. C'est précisément dans cette région que les neuro-physiologistes situent le centre de contrôle hypothalamique préposé à la régulation de l'activité antéhypophysaire. Aussi nous a-t-il semblé intéressant d'examiner l'action de la réserpine sur le système endocrine.

Dans cette Note préliminaire, nous décrirons uniquement les répercussions de l'administration parentérale de réserpine sur le cycle œstral de la Ratte. Les modifications hypophyso-ovariennes feront l'objet d'une prochaine Communication.

Nos observations portent sur quatre séries de Rattes adultes d'un poids moyen de 160-200 g. Pour chaque lot, le cycle œstral a été contrôlé pendant les quatre semaines qui précèdent le traitement, et seuls ont été retenus pour l'expérience les animaux à cycle parfaitement régulier, c'est-à-dire dont l'œstrus apparaît tous les quatre jours. Nos expériences ont été répétées à différentes périodes de l'année : février, avril, novembre, décembre. Au cours d'une première expérience, la réserpine a été injectée quotidiennement par voie sous-cutanée, à raison de 50 γ pendant huit jours et de 100 γ pendant les huit jours suivants. Lors des autres expériences, les animaux ont reçu journellement 50 γ pendant respectivement 20 et 40 jours. Enfin, nous avons également fait une expérience comportant

(1) *Experientia*, 8, 1952, p. 338.

(2) *Experientia*, 9, 1953, p. 107.

une interruption de 10 jours entre deux périodes d'injection de 10 jours.

L'influence de la réserpine sur le cycle œstral est extrêmement nette et constante. En général de trois à quatre jours après l'institution du traitement, l'œstrus disparaît. A la place des cellules kératinisées, les frottis contiennent quelques cellules basales à noyau arrondi et une quantité variable de polynucléaires. Cet aspect, qui rappelle un diœstrus un peu particulier en raison de la présence des polynucléaires, persiste pendant toute la durée du traitement. Chez quelques rares animaux cependant, on observe après 10 jours de diœstrus une kératinisation fugace d'un jour à la suite de laquelle, un diœstrus, semble-t-il permanent, s'installe. Chez les rattes traitées pendant 40 jours, chaque animal n'a présenté qu'une seule fois une kératinisation vaginale d'une durée d'un jour. Par ailleurs, si l'on interrompt le traitement, le cycle œstral redevient normal de cinq à huit jours après. La reprise du traitement est suivie d'un nouvel arrêt de la kératinisation vaginale.

L'étude histologique du vagin révèle une légère atrophie de l'épithélium vaginal et une diminution de l'activité mitotique. On note une faible tendance à la mucification, cependant en quelques points on trouve encore de petites plages pourvues de cellules kératinisées.

Si la suppression de l'œstrus s'avère très constante, il est à noter que, sous l'effet de la réserpine, les animaux mangent et boivent moins que normalement et maigrissent de ce fait. Aussi, en vue de voir dans quelle mesure la restriction alimentaire pouvait intervenir dans la perturbation du cycle œstral, avons-nous soumis un lot de Rattes à un amaigrissement forcé.

Dans ces conditions le cycle œstral reste normal pendant les 15 ou 20 premiers jours de la restriction alimentaire. Ce n'est qu'après cette période, et lorsque les animaux ont épuisé une grande partie de leur réserve adipeuse, que l'on observe un espacement de l'œstrus. Celui-ci se répète néanmoins tous les 8 ou 10 jours. En aucune manière, la perturbation du cycle œstral obtenu par restriction alimentaire n'est comparable à celle induite par la réserpine.

Ces expériences montrent que la réserpine supprime l'œstrus de la Ratte; cette action est constante et presque immédiate. Elle est indépendante de l'amaigrissement concomitant.

BIOLOGIE. — *Sur l'évaluation ergométrique des distances chez les abeilles butineuses.* Note de M. **Robert Stumper**, présentée par M. Maurice Caullery.

Depuis les magistrales recherches de K. von Frisch [1], nous savons

---

[1] *Aus dem Leben der Bienen* (4e éd., Springer, Vienne, 1948).

que les abeilles exploratrices informent les congénères de la ruche sur la nature du butin, la distance séparant celui-ci du nid et l'orientation spatiale par rapport aux rayons solaires. Les abeilles sont, au surplus, sensibles à la lumière polarisée, ce qui leur permet cette dernière indication par temps couvert.

L'odeur du nectar ingurgité plutôt que le parfum de la fleur visitée, restant attaché au corps velu de l'insecte, renseigne les habitants sur la nature de la nourriture à rechercher. La butineuse informe ses congénères sur la distance et la direction à suivre par des danses exécutées sur les rayons : danse circulaire, simple pour des distances jusqu'à 100 m entre la ruche et l'appât; danse bicirculaire, alternative, (en ∞) avec agitations latérales de l'abdomen pour des distances supérieures.

La fréquence de l'agitation abdominale décroît avec les distances croissantes. La direction à suivre est donnée par la diagonale de la danse bicirculaire par rapport au soleil, le plan de symétrie de cette danse faisant avec la verticale le même angle que celui entre la direction du soleil et celle du butin.

Ce langage chorégraphique de l'abeille butineuse présuppose évidemment l'enregistrement préalable, mnémonique ou autre, de la distance parcourue et son évaluation pendant le vol de retour à la ruche. Quant au mécanisme physiologique de cette évaluation de distance, plusieurs hypothèses se présentent à l'esprit ([2]).

a. Évaluation optique. — En raison de l'inacuité relative de la perception visuelle chez les insectes à yeux composés, on peut écarter cette possibilité, d'autant plus que les abeilles contournent souvent des obstacles massifs qui entravent une bonne appréciation visuelle de la distance totale.

b. Évaluation olfactive. — Le retour de la butineuse s'effectuant dans un gradient chimique, c'est-à-dire dans un espace à odeur donnée d'intensité décroissante, on pourrait admettre que l'insecte soit capable de mesurer la distance suivant ce gradient. Il semble difficile d'admettre un tel processus, car la butineuse, elle-même plus ou moins imprégnée de l'odeur déterminée, se meut dans un champ odorifique constant. Par contre, les abeilles informées se guideront probablement, en s'approchant de la source de nourriture, selon l'intensité croissante de l'odeur communiquée.

c. Évaluation du temps. — La durée du vol dépendant directement de la distance parcourue, on pourrait admettre que la butineuse enregistre

([2]) Les réflexions suivantes nous ont été inspirées par le superbe film sur les danses des abeilles, présenté par M. von Frisch au IIe Congrès de l'Union internationale pour l'Étude des Insectes sociaux, tenu à Würzburg du 4 au 6 avril 1955.

cette durée pour la traduire ensuite par un rythme correspondant de sa danse. Cette supposition est aussi à rejeter, car la durée du vol dépend encore d'autres facteurs, notamment de la vitesse de locomotion qui, elle, est fortement variable suivant la température extérieure. De nombreuses recherches (³) ont prouvé que la vitesse de locomotion des insectes suit, dans des limites données, la règle de van't Hoff, selon laquelle la vitesse de locomotion double pour chaque élévation de température de 10° ($Q_{10} \simeq 1,5$ à 3). Une même distance est donc parcourue en la moitié du temps quand la température ambiante augmente de 10°. Une telle fonction exponentielle entre la température et la vitesse de locomotion ne semble pas cadrer avec l'exactitude des indications de distance fournies par la butineuse, de sorte que cette évaluation s'effectue probablement selon un processus indépendant de la température extérieure. Cette condition est remplie par :

d. L'évaluation ergométrique de la distance. — Pendant son vol, l'abeille accomplit un certain travail, donné par le produit *force* × *chemin parcouru.* Ce travail est indépendant de la vitesse, c'est-à-dire de la température ambiante et dépend, pour une force musculaire donnée et supposée constante, uniquement de la distance. La butineuse a donc accompli, au bout de son vol et quel qu'en fut la durée, un travail déterminé qui constitue ainsi une mesure de la distance parcourue. Il semble donc logique d'admettre que l'abeille soit capable d'évaluer la distance biologiquement importante entre l'appât et la ruche par le travail musculaire accompli en la transvolant. La dépense correspondante en énergie, ou les changements correspondants intervenus dans le métabolisme déclencheraient ensuite dans la ruche des danses et mouvements abdominaux aux rythmes correspondants, capables de renseigner les habitants sur la distance d'une nourriture à chercher. Une complication réside dans le fait que des différences entre la température intérieure de la ruche (35-36°) et la température extérieure peuvent souvent être assez prononcées, différences que la butineuse doit être à même de compenser. Cette difficulté tomberait en admettant une élévation de la température propre de la butineuse pendant le vol. Quoiqu'il en soit, le langage chorégraphique des abeilles pose encore bien des problèmes psychophysiologiques que des recherches futures auront à élucider.

(³) A. KANITZ, *Temperatur und Lebensvorgänge* (Borntraeger, Berlin, 1915); R. STUMPER, *C. R. Soc. Biol.*, Paris, 85, 1921, p. 706-708; *Ibid.*, 87, 1922, p. 9-10.

PHYSIQUE BIOLOGIQUE. — *Étude de la synthèse des protéines par des fragments cellulaires de* B. coli. I. *L'incorporation de la valine* — C_{14} (¹). Note (*) de M. **Bention Nisman**, Mme **Marie-Louise Hirsch** et M. **Julius Marmur**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Gale et al. (²), (³) ont montré que des fragments de *Micrococus pyogènes* (*var. aureus*), synthétisent des protéines lorsqu'ils sont incubés en présence d'un mélange d'acides aminés, d'adénosine triphosphate et d'hexose-1.6 diphosphate. Les recherches que nous avons entreprises avec *B. coli* nous ont permis de préparer un système analogue à celui des auteurs précédents.

Préparation des fragments cellulaires. — Une culture de *B. coli* (ML 308) poussée sur milieu synthétique avec glucose comme seule source carbonée est récoltée en phase logarithmique par centrifugation à froid. Le culot bactérien, lavé une fois dans l'eau distillée froide, est congelé dans un mélange de carboglace et d'éthanol. Ce culot est ensuite broyé avec de la poudre de quartz (en présence de thioglycolate de potassium, de tampon phosphate et de sucrose). Le broyat cellulaire obtenu est centrifugé (en moyenne quatre fois) afin d'éliminer la poudre de quartz, les bactéries intactes ainsi que les protéines surnageantes solubles. La préparation enzymatique utilisée (⁴) constitue la couche immédiatement superposée aux bactéries et s'en distingue par la viscosité et par la couleur.

L'incorporation de la valine-C^{14} dans les fragments cellulaires, a été suivie dans ces conditions : I. valine-C^{14} additionnée de 19 autres acides aminés; II. valine C^{14} seule.

I. *L'incorporation de la valine* (exprimée en coups par minute par préparation équivalant à 300 μg N initial) additionnée des autres acides aminés, dépend de la présence d'un substrat approprié : hexose phosphorylé, couple pyruvate + succinate ou pyruvate + citrate. L'adénosine triphosphate (ATP) ou l'acide adénylique (AMP) n'exercent pas toujours un effet stimulant sur l'incorporation (tableau I). L'incorporation des acides aminés se traduit par une nette augmentation de l'azote protéique précipitable par l'acide trichloracétique (ATC). La nature des protéines synthétisées fera l'objet d'une publication séparée (⁵). L'incorporation de la valine C^{14} est une réaction irréversible

(*) Séance du 2 mai 1955.

(¹) Marqué avec distribution égale sur le groupement isopropyle. Action spécifique, 1 mC. 10^{-1} g.

(²) E. F. Gale et J. P. Folkes, *Nature*, 173, 1954, p. 1223.

(³) E. F. Gale, *Symposium Amino-acid metabolism*, John Hopkins Press, 1955, p. 171.

(⁴) Préparations contenant entre 0,0005-0,001 % de bactéries intactes.

(⁵) Julius Marmur, B. Nisman et M. L. Hirsch; manuscrit en préparation.

car la valine C^{12} ne permet pas d'enlever l'acide aminé incorporé (tableau II) quelles que soient les conditions utilisées. Ces résultats corroborent les observations de M. Cohn, J. Monod et D. Hogness [6] sur l'absence de *turnover* des protéines chez *B. coli*. L'incorporation est supprimée par la chloromycétine (200 μg/ml) le 5-méthyl-tryptophane (0,01 M), la pénicilline (500 U/ml) et par le cyanure de potassium (0,025 M). L'incorporation est inhibée partiellement (40 %) par la ribonucléase et par la désoxyribonucléase (30 %), mais seulement si les fragments cellulaires ont subi une incubation préliminaire avec ces enzymes.

Effecteurs.	C/mn. I exp.	II.	III.	IV.	Valine enlevée (%).
I.					
AA (mélange de 19 amino-acides + valine C^{14})...	288	–	–	–	–
» Glucose-1-phosphate (HMP).............	1 556	490	–	–	–
» *Idem* + ATP............................	1 984	362	528	1 890	–
» Glucose-6-phosphate + ATP.............	–	355	60	–	–
» Fructose-1.6-diphosphate + ATP..........	–	360	1 026	–	–
» Glucose + ATP..........................	–	–	80	50	–
» Pyruvate + citrate + AMP................	650	195	155	110	–
» Pyruvate + succinate + ATP..............	–	189	–	–	–
» HMP + chloromycétine (200 μg/ml) + ATP.	–	0	0	0	–
» HMP + 5-métyltryptophane (0,01 M) + ATP.	50	–	–	–	–
II.					
(1) Valine — C + HMP......................	810	–	–	–	0
(2) *Idem* + valine C^{12}.......................	804	–	–	–	0
(3) *Idem* + isoleucine C^{12}....................	850	–	–	–	0
Système (2) + AMP.........................	694	–	–	–	— 14
» (3) + AMP.........................	658	–	–	–	— 22
AA + HMP................................	490	–	–	–	0
AA + HMP + valine C^{12}....................	557	–	–	–	0
AA + HMP + isoleucine C^{12}.................	607	–	–	–	0

II. *L'incorporation de la valine* C^{14} *seule* (tableau II) considérée par Gale [2], [3] comme « réaction d'échange » dépend des mêmes effecteurs que la réaction I. Cette incorporation est réversible [7] car l'addition de la valine C^{12} ou l'isoleucine [8] + AMP fait ressortir l'acide aminé marqué (tableau II). Le même phénomène a pu d'ailleurs être observé avec des lysats de *Micrococus lysodeikticus* [7].

---

(6) *Biochim. et Biophys. Acta*, 1955.

(7) M. L. Hirsch, B. Nisman et J. Marmur; manuscrit en préparation.

(8) G. N. Cohen, communication privée, concernant la compétition entre la valine C^{14} et l'isoleucine avec des cultures de *B. coli*.

Le système est constitué comme suit : 1 ml de fragments cellulaires (300 µg/N) + 100 µmol de tampon phosphate pH 7 dans le cas des dérivés phosphorylés des oses ou pH 6,2 dans le cas du pyruvate + citrate, + 4 µM de SO_4Mg, $7H_2O$, + 20 µM ATP ou (AMP) + 6,6 µM de mélange contenant tous les acides aminés (AA) incluant la valine C^{14} (0,2 µM *dl*-valine = 16 600 coups/mn) + 100 µM d'hexose phosphorylé (ou 100 µM pyruvate + 50 µM citrate ou succinate).

Temps d'incubation : 120 mn, T = 37°C. Les expériences concernant la réaction d'échange ont été effectuées sur des systèmes identiques réalisées en triple. En fin d'expérience on précipite les témoins par ATC à 11 % et on ajoute dans les autres tubes soit la valine C^{12} seule soit la valine C^{12} + AMP (10 µM). La réaction est arrêtée après 135 mn d'incubation. Les précipités à l'ATC sont lavés plusieurs fois à l'ATC à 11 % dissous dans 0,05 ml d'alcali concentré, neutralisés, dilués et étalés sur des coupelles contenant 0,5 ml d'échantillon à compter.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *L'action protectrice de l'acide déhydro-ascorbique dans l'oxydation des ortho-diphénols.* Note de M. **Étienne Géro**, présentée par M. Robert Courrier.

L'acide déhydro-ascorbique protège les ortho-diphénols de l'oxydation et inversement les ortho-diphénols semblent capables de stabiliser l'acide déhydro-ascorbique. Cette propriété est vraisemblablement à l'origine de leur activité vitaminique P (C_2).

Nous avons montré que l'action protectrice réciproque entre l'acide L-ascorbique et l'adrénaline est généralisable à tous les composés possédant deux oxhydryles phénoliques contigus [1]. Les ortho-diphénols ralentissent l'oxydation de l'acide ascorbique et réciproquement l'acide ascorbique protège les ortho-diphénols vis-à-vis de l'oxydation. Cette protection semble totale pendant toute la durée de l'oxydation de la vitamine C. La coloration due aux orthoquinones n'apparaît que lorsque l'acide ascorbique réduit a disparu totalement du milieu d'expérience.

De plus, nous avons observé avec surprise que la coloration due à la formation de quinone est loin d'être immédiate même après l'achèvement de l'oxydation de la vitamine C. Citons le cas du pyrocatéchol. A pH 10, ce diphénol se colore quasi instantanément lorsqu'il est seul. En présence d'acide ascorbique oxydé, il s'écoule parfois plusieurs heures avant que la coloration apparaisse.

Nous avons voulu vérifier si cette propriété est spécifique de la fonction ortho-diphénol.

(1) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1818.

Pour mesurer la vitesse de l'oxydation de ces corps, nous nous sommes basés sur le développement de la coloration due à l'orthoquinone correspondante, en admettant qu'il s'agit d'une réaction unique tout au moins dans la première phase de l'oxydation.

Nous avons essayé trois ortho-diphénols : la L-adrénaline, la catéchine et le pyrocatéchol. Nous opérons, à 20° C ± 0,2 et à pH 7,4 en présence de phosphates, sur des solutions $0{,}5.10^{-3}$ M°/₀₀ de diphénol additionné ou non d'une quantité équimoléculaire d'acide L-ascorbique préalablement oxydé en déhydro-ascorbique par l'eau de brome.

Toutes les autres conditions expérimentales sont identiques dans les divers liquides. A intervalles successifs l'absorption optique de ceux-ci a été mesurée au moyen d'un électrophotomètre avec un écran approprié. Les résultats sont présentés dans les graphiques ci-dessous :

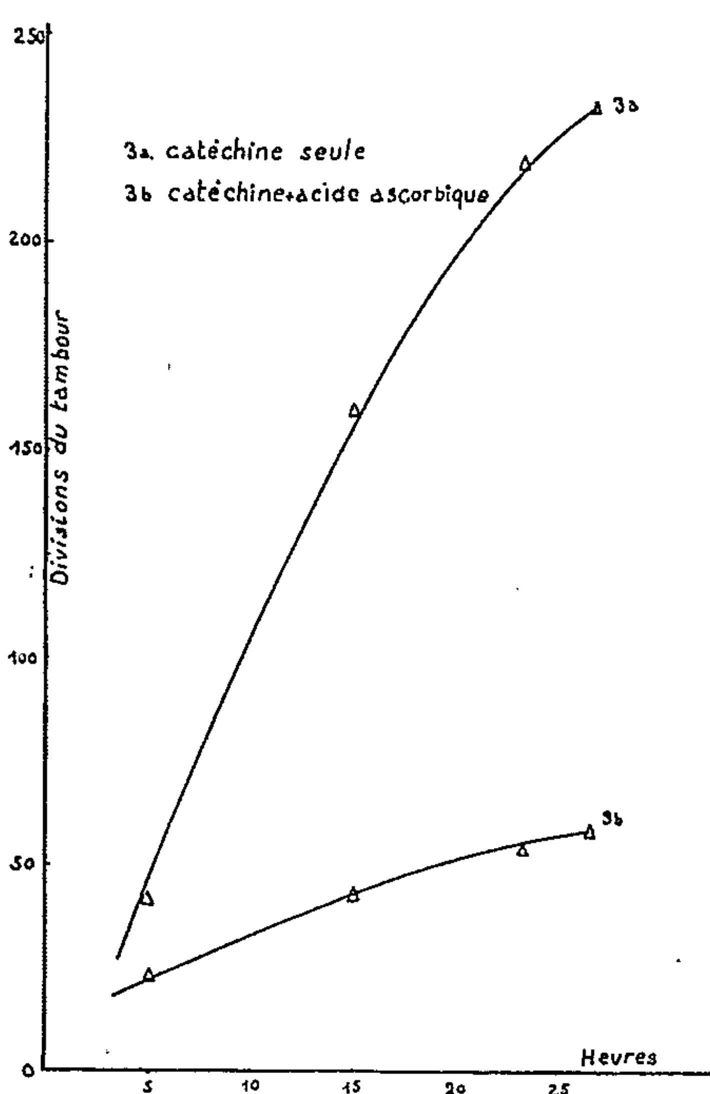


Fig. 1.

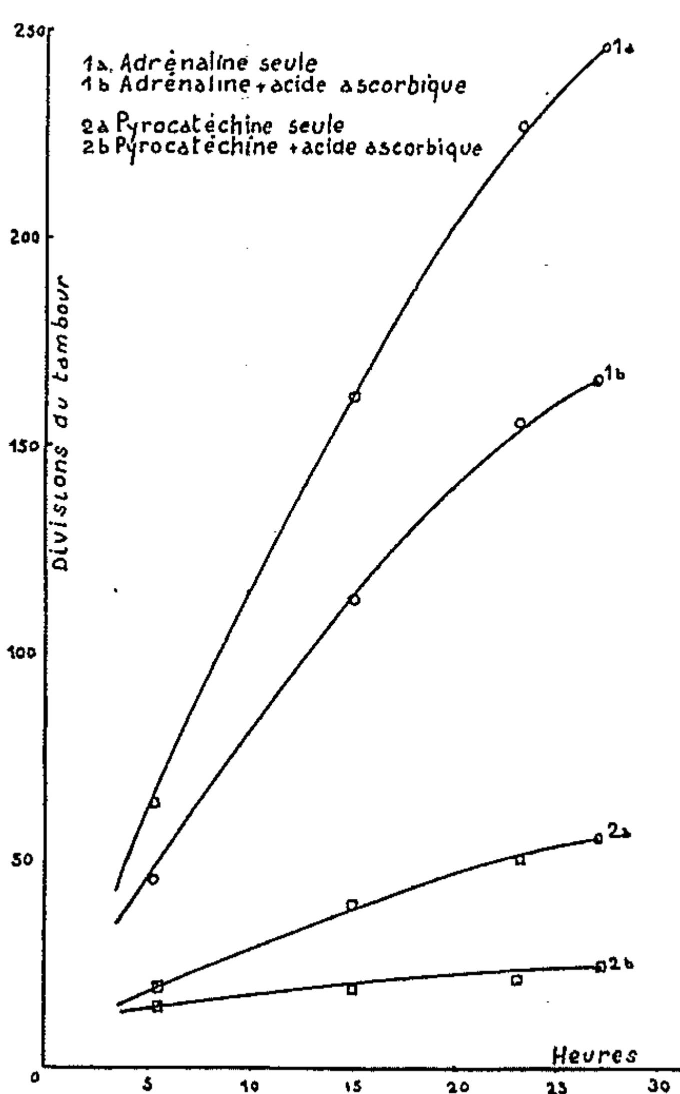


Fig. 2.

On voit que chacun des trois ortho-diphénols ralentit l'oxydation d'une façon très nette. C'est la catéchine qui paraît la plus active. Viennent ensuite la L-adrénaline et le pyrocatéchol. Ce dernier semble moins actif à première vue. Notons qu'en l'absence de tout inhibiteur, son oxydation est déjà beaucoup plus lente à pH 7,4 que celle des deux autres corps.

Une première conclusion que l'on peut tirer de ces expériences c'est que la protection exercée par l'acide ascorbique sur l'oxydation des ortho-diphénols est, tout au moins en partie, indépendante de son pouvoir réducteur puisqu'elle lui est commune avec l'acide déhydro-ascorbique.

Ces résultats sont à rapprocher du fait que la formation du *bis*-hydrazone de l'acide déhydro-ascorbique est fortement retardée en présence d'adrénaline [2]. Nos propres expériences ont montré que ce phénomène a lieu également lorsqu'on remplace l'adrénaline par le pyrocatéchol, preuve d'une nouvelle propriété commune à tous les ortho-diphénols. Nous avons pu préciser aussi que lorsque l'on traite une solution d'acide déhydro-ascorbique additionnée d'une quantité équimoléculaire de pyrocatéchol par le 2.-3dinitrophényl-hydrazine à 80° C, il faut environ deux fois plus de temps pour voir apparaître le précipité du *bis*-hydrazone que dans une solution d'acide déhydro-ascorbique seul, et que de plus, la formation du précipité coïncide sensiblement avec l'apparition de la coloration rouge de l'orthoquinone du pyrocatéchol.

Ces faits parlent nettement en faveur d'une combinaison entre l'acide déhydro-ascorbique et les ortho-diphénols, combinaison au sein de laquelle les deux corps sont plus stables qu'à l'état libre.

L'intérêt biologique de ce phénomène réside dans le fait que, jusqu'au stade de l'acide déhydro-ascorbique, l'oxydation de l'acide ascorbique est réversible, mais qu'au-delà, l'activité vitaminique est définitivement perdue.

L'existence d'une telle combinaison pourrait bien fournir la clé du mécanisme d'action de la seconde vitamine antiscorbutique (vitamine C_2 ou P). La plupart des corps, — sinon tous —, dont l'activité vitaminique C_2 a été éprouvée, sont en effet des ortho-diphénols et, comme l'ont montré, à propos des catéchines, Parrot et ses collaborateurs [3], ils agissent *in vivo*, comme des facteurs d'économie de l'acide L-ascorbique.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Étude du métabolisme de la levure de boulangerie à l'aide de glucose radioactif.* Note de MM. **Jean-Paul Aubert** et **Gérard Milhaud**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Nous avons étudié la nature des différents corps où la radioactivité est incorporée au cours de la dégradation du glucose par la levure de boulangerie et précisé l'influence des conditions d'aération.

L'emploi de la chromatographie sur papier et de la radioautographie a permis de suivre, pour la première fois dans la levure de boulangerie intacte, le devenir d'un métabolite. On obtient en effet, grâce à ces méthodes, une carte des différents composés où la radioactivité est incorporée.

---

(2) M. Yamamoto, *Z. physiol. Chem.*, **243**, 1936, p. 266.

(3) H. Cotereau, M. Gabe, E. Géro et J. L. Parrot, *Nature* (Lond.), **161**, 1948, p. 557.

TECHNIQUES. — La levure utilisée est une souche diploïde de *Saccharomyces cerevisiæ* qui est cultivée en aérobiose sur eau de touraillon glucosée. Avant l'épuisement du glucose, les cellules sont centrifugées, puis elles sont lavées deux fois à l'eau distillée. Une suspension dans du tampon phosphate 0,025 M à pH 6,0 est mise à incuber dans l'air ou sous azote à 30° en présence de glucose C^{14} uniformément marqué, que nous avons préparé par photosynthèse et dont nous avons vérifié la pureté. Quand les trois quarts du glucose sont métabolisés, les cellules sont lavées à l'eau puis extraites à l'alcool aqueux bouillant. L'extrait est soumis à une chromatographie bidimensionnelle dans les systèmes de solvants suivants : phénol saturé d'eau, acide propionique-butanol-eau (1/2/1, 4). On procède ensuite à la radioautographie.

Les identifications ont été faites avec les composés provenant directement du chromatogramme ou avec les produits dérivant de ces composés après réactions chimiques ou enzymatiques, en les soumettant à la cochromatographie ou à la cocristallisation avec des substances de référence non radioactives.

La radioactivité a été mesurée au compteur de Geiger sur le chromatogramme ou sur plaques après élution.

RÉSULTATS. — A. *Identification des composés formés.* — Nous avons caractérisé les corps suivants : fructose diphosphate; glucose phosphate; mannose phosphate; uridine diphosphate glucose, galactose, mannose; méso-inositol phosphate; sédoheptulose phosphate; acides diphosphoglycérique, 3-phosphoglycérique, phosphopyruvique, citrique, malique, fumarique, lactique, aspartique, glutamique; glutamine; valine; leucine, norleucine; isoleucine et tréhalose.

B. *Influence des conditions d'aération.* — Il n'existe pratiquement pas de différences qualitatives que la levure soit mise en aérobiose ou en anaérobiose, mais les différences quantitatives sont importantes. Ainsi près de 80 % de la radioactivité extraite est incorporée dans les corps suivants :

	% de la radioactivité extraite.					
	Tréhalose.	Acide glutamique.	Alanine.	Valine.	Acide lactique.	Acide citrique.
Aérobiose	35	23	7	2	1	6
Anaérobiose	14	4	32	20	13	2

Ces résultats montrent un marquage considérable du tréhalose surtout en aérobiose, ils suggèrent en outre pour les autres corps une prédominance du cycle de Krebs en aérobiose et de la glycolyse selon Embden Meyerhof en anaérobiose. En effet, en aérobiose ce sont les acides citrique et gluta-

mique qui sont fortement marqués alors qu'en anaérobiose la radioactivité s'accumule dans l'alanine, la valine et l'acide lactique, qui dérivent directement de l'acide pyruvique.

CONCLUSIONS. — Ce travail apporte une connaissance sur la nature et l'importance relative du marquage des principaux composés formés au cours de la dégradation du glucose par la levure vivante. Nous avons caractérisé de nombreux intermédiaires du cycle citrique et de la glycolyse selon Embden Meyerhof. Nous n'avons pas trouvé de produits correspondant à la dégradation oxydative du glucose hormis le sédoheptulose phosphate, qui est identifié ainsi pour la première fois dans la levure. D'autre part, on constate une prédominance du marquage dans les corps dérivant du cycle citrique en aérobiose et dans ceux dérivant de la glycolyse classique en anaérobiose.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur le caractère adaptatif du cycle tricarboxylique chez* Escherichia coli. Note de MM. **Eugène Aubel** et **Paul Prieur**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

La question de l'existence d'un cycle tricarboxylique chez *E. coli* a fait l'objet de nombreux travaux qui aboutirent à des résultats contradictoires. En particulier, l'un de nous, avec Szulmajster ([1]), était arrivé à la conclusion que *E. coli* ne présente pas un système respiratoire véritable. Nous avions travaillé avec un bacille cultivé dans des conditions normales, à l'air, mais sans agitation.

D'autre part, dans une étude présentée au meeting des bactériologistes de San Francisco en 1953, Mme Grunberg-Manago et J. C. Gunsalus ([2]) ont montré que l'on ne peut mettre en évidence l'enzyme de condensation (« condensing enzyme ») dans un extrait de *E. coli* préparé à partir de bactéries poussant en anaérobiose. Au contraire, les bactéries, sur le même milieu fortement aéré possèdent l'enzyme de condensation. Celui-ci a donc un caractère adaptatif.

Ceci nous a conduit à examiner le rôle catalytique de l'acide citrique dans la respiration d'*E. coli*. Et en fait il a été possible de voir que si l'on cultive le bacille soit en anaérobiose, soit simplement à l'air, l'acide citrique ne catalyse pas la respiration en présence d'acétate. Si l'on fait les mêmes cultures en milieu fortement aéré par passage d'air, l'exaltation existe.

Lorsque des bactéries cultivées en aérobiose forcée sont mises en suspension dans une solution de citrate M/400, puis soumises à un barbotage

---

([1]) *Bioch. et Biophys. Acta*, 5, 1950, p. 515.

([2]) *J. Bact.* (sous presse) (Communication personnelle).

d'air d'une heure, on peut observer alors que la catalyse par le citrate existe en présence de : acétate, pyruvate, malate, fumarate, alors qu'avec les bacilles cultivés en milieu à l'air normal ou en anaérobiose, aucune exaltation par le citrate n'a lieu.

On peut donc conclure que le cycle de Krebs a, chez *E. coli*, un caractère adaptatif. Si l'on se rappelle les expériences de B. Ephrussi et Slonimski ([3]) sur certaines races mutées de levures, qui ont montré que la formation de cytochrome avait aussi un caractère adaptatif conditionné par la présence d'oxygène, on est conduit à l'hypothèse suivante : A l'origine la vie a pris naissance en milieu anaérobie. Sous l'influence de l'assimilation chlorophyllienne qui, ainsi que Aubel et Thang ([4]) l'ont observé, peut se faire en absence d'air, à la lumière, l'oxygène a été libéré aux dépens de l'eau. Alors ont été réalisées les conditions nécessaires à la formation d'enzymes et de transporteurs caractérisant la respiration.

HISTOCHIMIE. — *Localisation histochimique d'acétylcholinestérase dans la thyroïde de Lapin.* Note de M. **Louis Dumont**, présentée par M. Robert Courrier.

Nous avons utilisé pour localiser la cholinestérase la technique histochimique de Koelle ([1]) sur thyroïde fixée au formol salé neutralisé pendant 2 à 3 h.

Nous avons étudié la thyroïde de chien, de chat, de cobaye, de rat, de souris mais c'est chez le Lapin surtout que nous avons obtenu des résultats particulièrement nets et constants.

Dans la thyroïde de Lapin, nous avons trouvé deux localisations très précises d'acétylcholinestérase :

1° des *fibres nerveuses périvasculaires* qui forment un réseau très serré autour des artérioles et qui doivent correspondre aux composants cholinergiques de l'innervation de ces vaisseaux.

Des fibres assez rares, sans relation immédiate avec les vaisseaux, pourraient être des éléments de l'innervation glandulaire.

2° *Certaines cellules épithéliales*, qui semblent correspondre à des *cellules parafolliculaires*, ([2]). On les trouve incluses dans l'épithélium folliculaire, ou dans les espaces interfolliculaires, isolées ou par petits groupes. Ce sont des

---

([3]) *Bioch. et Biophys. Acta*, 6, 1950, p. 256.
([4]) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 599.

([1]) G. Koelle, *J. Pharm. Experm. and Therap. U. S. A.*, 103, 1951, p. 153-171.
([2]) K. Ponse, *L'histophysiologie thyroïdienne. Réunion des Endocrinologistes de langue franç.*, Paris, 1951, Masson, édit.

cellules assez volumineuses. Certaines, sous jacentes à l'épithélium normal, ont nettement l'aspect de cellules épithéliales, d'autres sont allongées en forme de boyau plasmodique avec un noyau plus ou moins pychnotique, d'autres encore semblent évoluer vers une fonte holocrine et certaines images évoquent la formation d'emboles enzymatiques dans les vaisseaux.

Ces divers aspects pourraient correspondre aux diverses phases de l'évolution de ces cellules parafolliculaires cholinestérase positives.

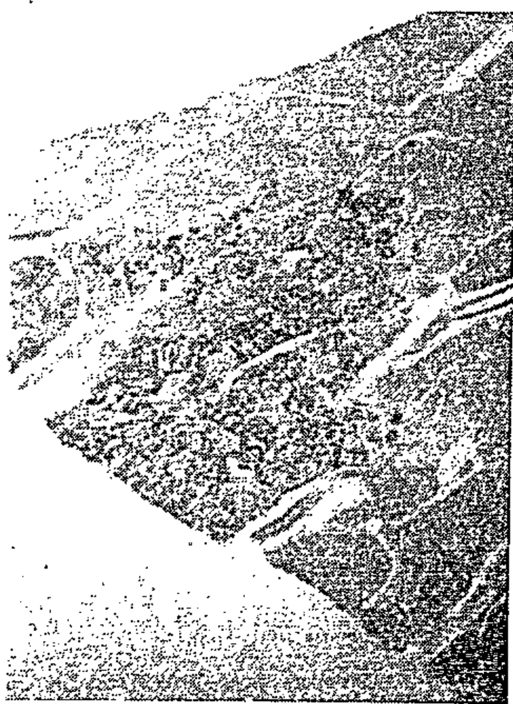


Fig. 1.

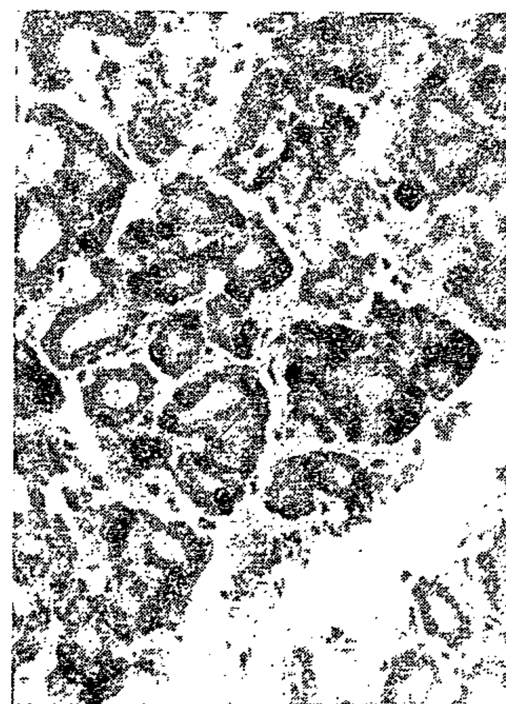


Fig. 2.

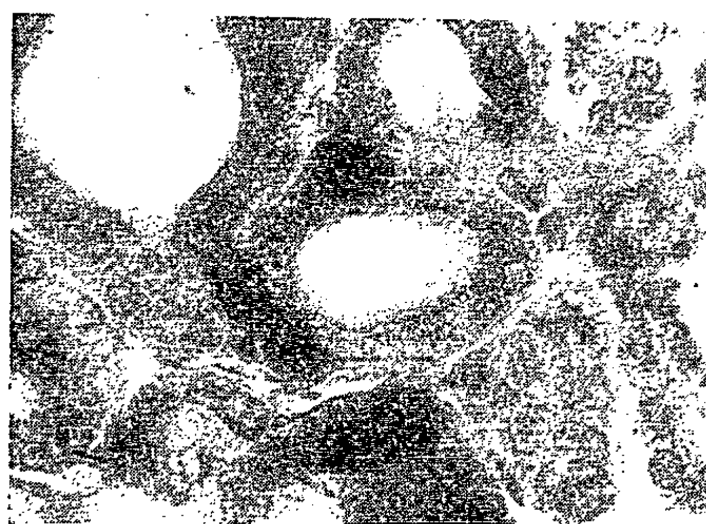


Fig. 3.

Fig. 1, 2, 3. — Thyroïde de Lapin. Les cellules parafolliculaires cholinestérase positives apparaissent en noir.
Fig. 1. — Vue topographique à un très faible grossissement d'une glande de type parenchymateux.

Elles sont très irrégulièrement réparties dans la thyroïde du Lapin, très abondantes dans certains secteurs, très rares ou même inexistantes dans le reste de la glande. Il est possible qu'il y ait une alternance fonctionnelle entre les différentes régions de la thyroïde.

Nous n'avons pas noté dans leur répartition de différences liées à l'état fonctionnel de la glande.

La thyroïde ne semble pas être signalée comme un organe spécialement riche en acétylcholinestérase, et l'on peut discuter la spécificité de la réaction histochimique positive obtenue.

Toutefois la réaction est entièrement négative, si l'on ajoute de l'ésérine à la dilution de 10^{-5} moléculaire à la solution d'incubation : à cette dilution l'ésérine est considérée comme un inhibiteur spécifique des cholinestérases, pratiquement sans action sur les autres estérases ([3]).

De même la réaction est entièrement négative au niveau des cellules parafolliculaires, si l'on remplace dans la solution d'incubation l'acétylthiocholine par de la butyrylthiocholine, ce qui est en faveur d'une acétylcholinestérase.

Il est actuellement difficile de se prononcer sur la signification de ces cellules parafolliculaires cholinestérase positives de la thyroïde de lapin.

Des images de fontes holocrines de cellules parafolliculaires ont déjà été signalées ([4]), mais considérées comme un des modes de libération dans le sang de l'hormone thyroïdienne. On pourrait concevoir, dans le cas de la thyroïde du Lapin, que cette fonte holocrine libère dans le sang de l'acétylcholinestérase. La richesse du plasma de lapin en cet enzyme est connue et l'on admet généralement son origine hépatique ([5]). Mais il est possible que la thyroïde intervienne également, et l'on peut même noter que chez le Lapin en utilisant la même technique histochimique, les localisations hépatiques (cellules de Kuppfer des zones centrolobulaires) donnent une réaction beaucoup moins intense que les localisations thyroïdiennes.

IMMUNOLOGIE. — *Action des sérums monospécifiques sur des mélanges de* Br. abortus *et* Br. melitensis. Note de MM. **Gérard Renoux** et **Aryadasa Amarasinghe**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les sérums monospécifiques anti-*abortus* et anti-*melitensis* sont incapables de révéler celui des deux microbes qui se trouve être en plus faible quantité dans des suspensions mixtes de *Br. abortus* et *Br. melitensis*. Les résultats pratiques de l'emploi de cette technique ne permettent donc pas de conclure que la souche étudiée n'est composée que d'une seule variété de *Brucella*.

La différenciation sérologique des *Brucella*, par l'emploi de sérums monospécifiques absorbés anti-*abortus* ou anti-*melitensis*, jointe aux techniques biochimiques, permet — en principe — une classification correcte des souches étudiées.

Les faits ne sont pas toujours aussi simples et conduisent à penser que toutes les souches de *Brucella* connues seraient des mélanges en proportions

([3]) J. Verne, *Année biol. franç.*, 30, 1954, p. 129-143.
([4]) P. Florentin, *La glande thyroïde des mammifères. Thèse Nancy*, 1932.
([5]) M. A. Gerebkoff, *C. R. Soc. Biol.*, 148, 1954, p. 397-398.

variables d'individualités ayant leurs caractères propres [1], [2] : par exemple, une souche étiquetée *Br. melitensis* pourrait bien être composée d'un très grand nombre d'éléments *melitensis* et de quelques éléments *abortus*. Un écueil subsiste pour affirmer cette opinion : dans l'immense majorité des cas, l'identification sérologique donne des résultats bien tranchés. C'est pourquoi nous avons recherché l'action des sérums monospécifiques sur des mélanges en proportions variables de *Br. abortus* et *Br. melitensis*.

A partir de cultures lisses de *Br. melitensis* (souche 53 H. 38) et de *Br. abortus* (souche 19, lot 25 du « Veterinary Laboratory, Ministry of Agriculture and Fisheries, Weybridge, G. B. »), nous préparons des suspensions en eau salée à 0,85 et formolée à 0,4 %. Ces suspensions microbiennes sont étalonnées afin de permettre la préparation de mélanges contenant des quantités connues de chacune des deux souches à l'étude.

Sur ces mélanges nous pratiquons des réactions d'agglutination en tubes avec des sérums monospécifiques anti-*abortus* et anti-*melitensis* d'activité connue; chaque tube contient 0,5 ml de mélange de suspensions microbiennes et de sérum convenablement dilué. Après 24 h d'incubation à 37° C, les résultats sont lus macroscopiquement, comme il est de règle pour de telles réactions; on procède à un contrôle au microscope.

Le tableau rend compte des résultats; les quantités microbiennes indiquées sont celles obtenues après adjonction des sérums spécifiques.

Deux faits apparaissent, à l'évidence, à la lecture de ce tableau :

1° Les sérums monospécifiques sont incapables de révéler l'existence d'un mélange, même quand le rapport des deux variétés de *Brucella* en cause est 1/2; cependant une suspension pure de *Brucella abortus* ou de *Br. melitensis* contenant au millilitre 1 milliard de cellules donne une très bonne agglutination en présence du sérum monospécifique homologue;

2° le mélange à parties égales de *Br. melitensis* et *Br. abortus* n'est agglutiné macroscopiquement ni par l'un, ni par l'autre des sérums spécifiques correspondants.

Cette expérience est faite à nouveau, selon le même protocole, mais en utilisant des suspensions vivantes : elle donne exactement les mêmes résultats.

Ainsi, l'emploi de sérums monospécifiques anti-*abortus* ou anti-*melitensis* ne peut renseigner sur l'existence éventuelle d'un mélange de variétés de *Brucella* dans la culture étudiée; bien plus cette méthode, par sa simplicité, par ses résultats apparemment tranchés conduit à une fausse impression d'unité très éloignée de la complexité réelle de l'espèce *Brucella*.

---

(1) G. Renoux et L. Carrère, *Ann. Inst. Pasteur*, 82, 1952, p. 276-288.

(2) G. Renoux, *Ann. Inst. Pasteur*, 82, 1952, p. 289-298.

Quantité par ml de suspension de		Rapport	Agglutinations (*).			
			Macroscopique		Microscopique	
Br. abortus.	*Br. melitensis.*	$\frac{M}{A}$.	Sérum A.	Sérum M.	Sérum A.	Sérum M.
2 .10⁹	2 .10⁹	1/1	—	—	±	±
2 »	1 »	1/2	++	±	+++	+
2 »	5 .10⁸	1/4	++	—	+++	—
2 »	25 .10⁷	1/8	+++	—	+++	—
2 »	125 .10⁶	1/16	+++	—	+++	—
2 »	62,5 »	1/32	+++	—	+++	—
2 »	31 »	1/64	+++	—	+++	—
2 »	15,5 »	1/128	+++	—	+++	—
2 »	7,75 »	1/256	+++	—	+++	—
2 »	3,5 »	1/512	+++	—	+++	—
1 »	2 .10⁹	2/1	—	±	++	+++
5 .10⁸	2 »	4/1	—	++	+	+++
25 .10⁷	2 »	8/1	—	+++	—	+++
125 .10⁶	2 »	16/1	—	+++	—	+++
62,5 »	2 »	32/1	—	+++	—	+++
31 »	2 »	64/1	—	+++	—	+++
15,5 »	2 »	128/1	—	+++	—	+++
7,75 »	2 »	256/1	—	+++	—	+++
3,9 »	2 »	512/1	—	+++	—	+++
2 .10⁹	0		+++	—		
0	2 .10⁹		—	+++		

(*) +++, au moins 75 % d'agglutination; ++, au moins 50 % d'agglutination; +, au moins 25 % d'agglutination; ±, au moins traces douteuses d'agglutination.

PATHOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Encéphalite du Chien. Isolement d'une souche de néo-rickettsies. Comportement sérologique.* Note de MM. **Paul Giroud**, **Francis Roger** et **André Contini**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Au cours d'une encéphalite du Chien, on met en évidence des anticorps. Les frottis de cerveau montrent des éléments ovalaires d'environ 300 mμ. L'inoculation à la membrane vitelline et au mérion provoque la culture de corps punctiformes, cultivant aussi sur souris. Le Lapin inoculé avec l'encéphale du Chien ou la culture donne la même réponse sérologique. Cette culture donne un meilleur antigène.

Les réactions sérologiques positives vis-à-vis d'antigènes rickettsiens ou proches des rickettsies, constatées aussi bien chez l'Homme [1] que chez les animaux [2] nous ont amené à rechercher le comportement sérologique du Chien au cours de divers syndromes [3].

(1) P. Giroud, P. Le Gac, F. Roger et N. Dartois, *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 1576.

(2) P. Giroud, F. Roger et N. Dartois, *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 419.

(3) P. Giroud, P. Groulade, F. Roger et N. Dartois, *Bull. Acad. Vétér.*, **27**, 1954, p. 309.

Aujourd'hui, nous voulons rapporter les constatations sérologiques faites chez un chien présentant une encéphalite, les conditions d'isolement de la souche, son pouvoir antigène et pathogène.

Un chien loup de 18 mois, de Sassari (Sardaigne), présente une encéphalite avec somnolence. Sa température est de 39-40°, son cœur et sa respiration sont rapides. Il présente des contractions toniques et cloniques. Il meurt en 15 jours. L'examen des cornes d'Amon ayant éliminé le diagnostic d'affection rabique, son cerveau est conservé à 4° en glycérine tamponnée. Son sérum est positif en agglutination sur l'antigène murin et sur l'antigène X.14. Il est négatif sur cinq autres. Il est négatif aussi sur l'antigène T.13 que nous avons surtout utilisé au cours de diverses affections du chien. Ce fait confirme nos constatations sur la négativation des réactions sérologiques au cours des encéphalites ([4]).

Constatations morphologiques sur le cerveau du Chien. — Sur des frottis colorés suivant la technique de Macchiavello, on constate des éléments ovalaires, colorés en rouge, atteignant 300-400 mμ, situés principalement près des vaisseaux. Au May-Grünwald-Giemsa on voit surtout des aspects de pseudo-kystes.

Contrôles antigéniques. — Un lapin dont le sérum est contrôlé avant l'inoculation, reçoit dans le péritoine une émulsion du cerveau du chien. Son sérum au 17e jour est en fixation du complément positif + + + + sur l'antigène T.13 et + sur l'antigène poumon normal. Au 28e jour, il est positif + + + sur l'antigène T.13 et + + sur l'antigène poumon normal. Les réactions spécifiques au virus ont donc précédé les réactions aux organes et sont restées constamment supérieures. En micro-agglutination, ce sérum d'abord négatif sur tous les antigènes, devient positif au 17e jour et l'est encore au 28e.

Les constatations morphologiques sur le cerveau d'une part, le contrôle du type antigénique, d'autre part, nous ont amené à tenter l'isolement de la souche.

Comportement des œufs. — Quatre-vingt sept œufs incubés sept jours à 37°, sont inoculés dans la cavité vitelline au cours des passages. Sur les membranes vitellines des embryons morts au 6e jour, on voit au Macchiavello des corps punctiformes de 200 à 300 mμ et dans certains cas quelques corps homogènes. En cas d'affection bactérienne, on a filtré sur Seitz. Des résultats équivalents ont été constatés au cours de huit passages. Les souris inoculées par voie nasale ou péritonéale avec ces membranes présentent des poils hérissés, une respiration rapide. Après inoculation nasale, on constate déjà au 4e jour une hépatisation pulmonaire et sur

([4]) P. Giroud, F. Roger et N. Dumas, *Bull. Soc. Path. Exot.*, 1955 (sous presse).

les frottis du poumon de nombreux corps punctiformes. Le cerveau est déjà congestionné mais il l'est surtout à partir du 6e jour. Après inoculation péritonéale, c'est vers le 11e-12e jour que le cerveau est surtout congestionné et que l'on peut mettre en évidence des kystes de corps punctiformes dans les méninges.

Comportement du mérion. — Dix mérions ont été inoculés par voie péritonéale avec le cerveau du chien. Dès le premier passage, au 19e jour, on constate un cerveau très congestionné et une hépatisation pulmonaire localisée. Par passages successifs, on obtient des résultats de plus en plus nets. Le poumon, le cerveau et le rein contiennent des corps punctiformes. Le pouvoir antigénique de ces poumons est contrôlé par voie veineuse sur lapin. Au 11e jour, le sérum de ce dernier devient très positif en fixation du complément sur l'antigène V.14, moins sur l'X.14 et négatif sur T.13. Le poumon de mérion lyophilisé a été contrôlé sur souris par voie nasale. Du 8e au 11e jour, on constate une hépatisation pulmonaire et en frottis au May-Grünwald-Giemsa des éléments du type péri-pneumoniques avec formes en anneaux, en raquettes. Ces éléments, surtout les derniers, apparaissent aussi avec la coloration de Macchiavello, mais celle-ci met surtout en évidence des corps punctiformes bleus.

Comportement antigénique du virus isolé. — La culture pulmonaire souris de cette souche H.16, même celle des premiers passages, formolée a été comparée à des souches utilisées antérieurement pour le diagnostic des maladies du chien. Elle se montre plus sensible.

Par ailleurs, une souche de même type (J.16) a été isolée avec J. Prat, du cerveau d'un chien de l'Allier présentant une encéphalite, cerveau non traité par la glycérine.

A 16 h 55 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

La Commission nommée à cet effet présente deux listes de savants qui pourraient être élus à deux des places d'Associés étrangers nouvellement créées.

La séance est levée à 17 h 45 m.

L. B.



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 16 MAI 1955.

PRÉSIDENCE DE M. LOUIS FAGE.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

PHYSIOLOGIE. — *Variations de la durée de l'apnée primaire anoxique chez l'animal éveillé.* Note de MM. **Léon Binet**, **Maurice V. Strumza** et Mme **Inès Wesley**.

Chez l'animal éveillé comme chez l'animal anesthésié, la résistance respiratoire à la sous-oxygénation peut être modifiée, entre certaines limites (¹). Nous nous sommes demandés si cette variation de la résistance est susceptible de modifier la durée nécessaire à la reprise des mouvements respiratoires, dits mouvements agoniques.

Nos expériences ont été poursuivies sur deux chiens de poids voisins, un mâle très calme pesant 10,050 kg et une femelle constamment en mouvement pesant 9,950 kg. Ces animaux ont été soumis un jour sur deux, sans anesthésie, à une ascension fictive en caisson pneumatique à dépression. La dépression barométrique était poussée jusqu'à l'arrêt respiratoire. La vitesse ascensionnelle pouvait différer d'une séance à l'autre, de sorte que l'apnée primaire anoxique survenait en 6 à 13 mn. Selon la vitesse ascensionnelle et l'agent pharmacodynamique mis en œuvre, la tension partielle d'oxygène de l'air inhalé à laquelle survient la syncope a varié entre 30 et 17,8 mm Hg.

De l'air normal était alors réintroduit rapidement dans le caisson afin de rétablir la pression barométrique au sol. La reprise respiratoire, qui survint dans tous nos essais, assure dans ces conditions la réoxygénation de l'organisme et la réanimation du sujet.

Trente deux épreuves ont été réalisées sur chacun des animaux. La reprise respiratoire spontanée est survenue $38,73 \pm 3,14$ s en moyenne après l'apnée primaire chez le chien calme et $34,82 \pm 2,84$ chez l'animal excité.

Quoique la différence de durée observée entre les deux séries expérimentales ne soit pas statistiquement significative, nous avons tenté de

(¹) L. Binet, M. V. Strumza et I. Wesley, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 859.

pousser plus loin l'analyse. Faisant un rapprochement entre la durée de l'apnée et la tension partielle d'oxygène dans l'air inhalé au moment de l'arrêt respiratoire, on constate que le chien dont la durée moyenne d'apnée est la plus prolongée est celui qui s'est arrêté de respirer avec le degré de sous-oxygénation le plus marqué, tension partielle d'oxygène de 20,31 mm de mercure. L'animal qui a présenté la reprise respiratoire après un temps de pause plus court, s'est arrêté de respirer avec une tension partielle d'oxygène de 22,57 mm de mercure, en moyenne, dans l'air inhalé.

On peut ainsi se demander si la sous-oxygénation plus marquée de l'atmosphère ne retarde pas la reprise respiratoire. Cette interprétation semble se confirmer sur un de nos animaux, le chien calme : la durée moyenne d'apnée des 16 épreuves dans lesquelles l'arrêt respiratoire est survenu avec les tensions partielles d'oxygène les plus élevées est de $33{,}80 \pm 3{,}06$ s, tandis qu'elle est de $43{,}67 \pm 3{,}25$ s dans les 16 cas de suspension respiratoire survenue avec les tensions partielles d'oxygène les plus basses.

Mais le phénomène est inversé chez le chien agité : l'apnée a duré en moyenne $36{,}81 \pm 2{,}49$ s lors des 16 essais dans lesquels la suspension respiratoire est survenue avec une tension partielle d'oxygène supérieure à 22,57 mm de mercure et elle a duré $32{,}17 \pm 3{,}19$ s avec une tension partielle d'oxygène inférieure.

Ces résultats contradictoires peuvent trouver leur explication dans l'état des animaux et l'effet des agents pharmacodynamiques administrés : chez le chien calme la reprise respiratoire a été retardée à la suite d'injection de morphine, 56,7 s en moyenne, n'a pas été modifiée par la neurocaïne ni l'acide succinique, 49,7 s dans l'ensemble, et a été fortement raccourcie par les excitants sympathomimétiques ou vagolytiques, 28,7 s en moyenne. Or ces derniers produits ont diminué la résistance à la sous-oxygénation rapprochant les performances de l'animal calme de celles de l'animal agité. Chez ce dernier sujet, les excitants, aux doses utilisées, n'ont sensiblement pas modifié la durée d'apnée, 30 s environ comme si le maximum d'excitation était déjà réalisé spontanément. Mais la morphine, les ganglioplégiques ont retardé légèrement la reprise respiratoire.

Il existe donc, chez le chien normal éveillé des variations individuelles importantes et il ne semble pas qu'il y ait une relation entre la tension partielle de l'oxygène dans l'air inhalé au moment de l'apnée primaire anoxique et la persistance de cette inhibition respiratoire. Mais la suspension respiratoire est plus courte lorsque le sujet est excité et plus longue lorsqu'il est déprimé. Ces conclusions rejoignent celles que nous avions énoncées à propos des animaux chloralosés ([2]).

([2]) L. Binet et M. V. Strumza, *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 1013.

M. **André Mayer** fait hommage à l'Académie d'un Ouvrage dont il a écrit la *Préface* et qui est intitulé : *Mission anthropologique de l'Afrique Occidentale Française. L'alimentation en A. O. F. Milieux, enquêtes, techniques, rations*, par Léon Pales, avec la collaboration de Mlle Marie Tassin de Saint-Péreuse.

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **Pierre-Paul Grassé** : *Problèmes de structures, d'ultrastructures et de fonctions cellulaires*, publiés sous la direction de M. J. André Thomas.

ÉLECTIONS.

Par la majorité absolue des suffrages, MM. **Serge Bernstein** et **Bernard Houssay** sont élus pour occuper deux des places d'Associés étrangers nouvellement créées.

DÉSIGNATIONS.

MM. **Paul Pascal**, **Henri Beghin**, **Pierre Pruvost**, **Georges Chaudron**, Membres de l'Académie, **Gaston Delépine**, Correspondant, sont désignés pour représenter l'Académie à la séance solennelle que tiendra, le 4 juin 1955, l'**Université de Lille** à l'occasion du Centenaire de la fondation de sa Faculté des Sciences et du **80e Congrès National des Sociétés savantes**.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° T. Przypkowski. *Dzieje mysli Kopernikowskiej*.

2° Cuadernos de Historia sanitaria (La Habana). *La obra y la gloria de Finlay reconocidas por el XIV Congreso internacional de historia de la medicina*, por Félix Hurtado Galtès, Horacio Abascal y Vera, César Rodriguez Exposito. Prologo por Carlos Salas Humara.

3° Manuel Noriega Trigo. *Beauperthuy y la fiebre amarilla. Homenaje a su genial descubrimiento*.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Essai d'une théorie de Ward-Denjoy pour fonctions de cellule.* Note (*) de MM. **Christian Pauc** et **Denis Rutovitz**, transmise par M. Arnaud Denjoy.

Le dérivé à définition ponctuelle intervenant dans le théorème de Ward pour fonctions d'intervalle est remplacé par un intégrant Denjoy défini comme expansion d'une suite d'intégrants de Radon-Nikodym.

1. Cadre de l'étude. — 1.1. *Axiomes* A.1. — μ : mesure borélienne (c'est-à-dire à valeurs numériques non négatives, éventuellement infinies, σ-finie et σ-additive) définie sur une σ-algèbre booléenne $\mathfrak{B}$ de sous-ensembles d'un ensemble R (*espace mesuré*), contenant R. $\mathfrak{N}$: famille des ensembles de $\mathfrak{B}$ de μ-mesure nulle. $\mathfrak{N}_L$: famille des sous-ensembles des ensembles de $\mathfrak{N}$. $\mathfrak{J}$: famille non vide d'ensembles de $\mathfrak{B}$ de mesure positive et finie, appelés *cellules*. Par *partition cellulaire* de $X \subset R$, nous entendons toute famille (dénombrable) de cellules non empiétantes I_n, d'union $= X$, telles que toute cellule I ne rencontre qu'un nombre fini de I_n. Nous supposons que l'ensemble $\mathcal{R}$ (*réseau*) des partitions cellulaires de R est un *système dirigé* (ou *filtre*) en finesse de partition, chaque cellule apparaissant dans une partition au moins. $\mathfrak{B}^0$: σ-algèbre booléenne d'unité R, incluant $\mathfrak{J}$ et minimale. μ_0 : restriction de μ à $\mathfrak{B}^0$, dite *mesure borélienne adaptée au réseau*. μ_0^* : prolongement complet de μ_0. $\mathfrak{N}^0$: famille des ensembles de $\mathfrak{B}^0$ de μ_0-mesure nulle.

Un *complexe* $\mathfrak{K}$ est une famille finie de cellules non empiétantes; $\mathfrak{K}^u$ désigne la famille des cellules obtenues par union de cellules de $\mathfrak{K}$. Une *figure* est une union finie de cellules. Un ensemble X inclus dans une figure est dit *borné*; *sa mesure jordanienne extérieure* $\gamma_e(X)$ est la borne inférieure de $\mu(A) = \mu_0(A)$ pour toutes les figures $A \supset X$. Si $A_1, \ldots, A_n, \ldots$ est une suite quelconque de figures incluant X et vérifiant $\lim \mu(A_n) = \gamma_e(X)$ (*suite minimale jordanienne*), l'intersection $\bigcap A_n$ est une *enveloppe jordanienne* de X. Nous utilisons les notions de la théorie des fonctions d'intervalle dont la transposition à notre cadre est immédiate. La théorie de Burkill en finesse de partition, exposée dans la Note de Chr. Pauc (¹) est valide dans notre cadre (A.1). Pour une fonction (numérique) de cellule ψ et un ensemble $X \subset R$, $\psi(-|X)$ et $\psi(-\|X)$ sont définis sur $\mathfrak{J}$ par $\psi(J|X) = \psi(J)$, $\psi(J\|X) = 0$ si J rencontre X, $\psi(J|X) = 0$, $\psi(J\|X) = \psi(J)$ si J ne rencontre pas X (²).

1.2. *Axiomes* A.2. — Nous postulons maintenant une fonction δ définie sur $\mathfrak{J}$, positive, finie et non décroissante, appelée *norme*. Nous supposons que pour

(*) Séance du 9 mai 1955.

(¹) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1937, cité par P.

(²) *Cf.* O. Haupt, G. Aumann et Chr. Pauc, *Integralrechnung*, Berlin, 1955, cité par HAP, p. 261.

toute cellule existent des partitions de norme arbitrairement petite, et en outre (Axiome U) : À toute cellule I correspond un sous-ensemble $N^* = \mathbf{N}^*(I) \in \mathfrak{N}_I$ et une fonction $\delta(x) = \delta(x, I) > 0$, définie pour $x \in I - N^*$ telle que toute cellule contenant x et de norme $< \delta(x)$ soit incluse dans I. Le théorème IV de P est valable dans le cadre (A.1), (A.2). Pour une fonction de cellule ψ et un point $x \in R$, $D_s\psi(x)$ et $D_i\psi(x)$ désignent la limite supérieure et la limite inférieure respectivement de $\psi(I_n)/\mu(I_n)$ pour toutes les suites $I_1, \ldots, I_n, \ldots$ de cellules vérifiant $x \in I_n$, $n = 1, 2, \ldots, \lim \delta(I_n) = 0$.

1.3. *Axiomes* A.3. — Une cellule J *morcelle* une cellule I si $I = J \cup J'$, $\mu(J.J') = 0$. Une *chaîne de morcellement* $\mathfrak{C}$ est une suite finie de cellules $J_0, J_1, \ldots, J_n (n \geq 1)$, telle que J_k morcelle J_{k+1} pour $k = 0, 1, \ldots, n-1$. Le *paramètre de régularité* $b(\mathfrak{C})$ est $= \sup \mu(J_{k-1})/\mu(J_k)$. Une *grille* $\mathfrak{G}$ sur une cellule I_0 est une partition cellulaire non triviale de I_0 telle que : (i) si $J_0, \ldots, J_n$ est une chaîne de morcellement $\subset \mathfrak{G}''$ dont le premier élément J_0 morcelle J_n, alors tout $J_k (k = 0, 1, \ldots, n-1)$ morcelle J_n, (ii) pour toute paire d'éléments distincts I et J de $\mathfrak{G}''$ vérifiant $J \subset I$, existe une chaîne de morcellement $\mathfrak{C} = (J_0, \ldots, J_n)$ incluse dans $\mathfrak{G}''$, d'origine $J_0 = J$ et d'extrémité $J_n = I$. La *borne de régularité* $b(\mathfrak{G})$ de la grille $\mathfrak{G}$ est le maximum de $b(\mathfrak{C})$ pour toutes les chaînes de morcellement $\mathfrak{C}$ incluses dans $\mathfrak{G}''$. (Axiome de Grille) : Il existe un nombre p^0 fini tel qu'à toute cellule I et à tout complexe $\mathfrak{K}$ de sous-cellules de I corresponde une grille $\mathfrak{G}$ sur I vérifiant $b(\mathfrak{C}) \leq p^0$ et $\mathfrak{K} \subset \mathfrak{G}''$.

2. Théorème de Ward-Denjoy sans hypothèse de Vitali. — *Si ψ désigne une fonction de cellule additive et* E *l'ensemble des points x où $D_s\psi(x)$ et $D_i\psi(x)$ sont finis, il existe une fonction μ_0-mesurable f (intégrant Denjoy) définie sur une μ_0-enveloppe E_0 de* E, *jouissant de la propriété suivante : tout sous-ensemble* S *de* E *tel que $\mu_0^*(S) > 0$, inclut un sous-ensemble* L *tel que $\mu_0^*(L) > 0$, admettant une enveloppe jordanienne $L_e \subset E_0$ sur laquelle f est bornée mod $\mathfrak{N}^0$, et pour toute cellule* I $\psi(I) = (\mu_0$*-intégrale de f sur* $IL_e) +$ (*intégrale de Burkill de* $\psi(-\|L)$ *sur* I).

2.1. *Esquisse de la démonstration.* — Désignons par E_n pour n entier positif l'ensemble des points x de R possédant la propriété suivante : Pour toute cellule I contenant x et de norme $\leq 1/n$, vaut $|\psi(I)| \leq n.\mu(I)$. Alors E est l'union des E_n. L'étape principale consiste à montrer que la fonction $\psi(-|E_n)$ est sommable Burkill sur toute cellule I; son intégrale de Burkill β_n est additive et admet n comme borne lipschitzienne; elle peut être représentée sur les cellules comme μ_0-intégrale d'une fonction μ_0-mesurable $f_n \leq n$ et définie mod $\mathfrak{N}^0$ (intégrant de Radon-Nikodym) sur une enveloppe jordanienne F_n de E_n. Ces intégrants f_n sont compatibles mod $\mathfrak{N}^0$ et définissent par expansion l'intégrant Denjoy f sur $\cup F_n$ qui inclut une μ_0-enveloppe de E.

2.2. Théorème. — *Si, outre les hypothèses du théorème* 2.1, *nous postulons la validité du théorème de la densité (propriété faible de Vitali (Cf.* HAP, p. 214), $D_s\psi(x) = D_i\psi(x) = f$ mod $\mathfrak{N}^0$.

2.3. *Exemple.* — R est une puissance dénombrable m (finie ou infinie) de l'intervalle $[0, 1]$, mesuré selon Borel. Les cellules sont les intervalles fermés. La norme δ est compatible avec la topologie produit. Le théorème 2.1 est applicable. Le théorème 2.2 l'est pour m fini seulement, le théorème de la densité n'étant pas valide si $m = \aleph^0$ (3).

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Formes harmoniques sur des espaces de Riemann à ds^2 analytique.* Note (*) de M. **Bernard Malgrange**, présentée par M. Jean Leray.

Existence de noyaux élémentaires définis globalement pour l'opérateur de Laplace, et propriétés d'approximation des formes harmoniques.

1. Soit Ω une variété analytique réelle, orientable, connexe, non compacte, munie d'un ds^2 riemannien analytique. On désigne par $\mathcal{E}_\Omega$ (resp. $\mathcal{D}_\Omega$) l'espace des fonctions indéfiniment différentiables (resp. indéfiniment différentiables à support compact) sur Ω; $\mathcal{E}'_\Omega$ (resp. $\mathcal{D}'_\Omega$) désigne l'espace des distributions à support compact (resp. à support quelconque) sur Ω; le ds^2 met en dualité $\mathcal{E}_\Omega$ et $\mathcal{E}'_\Omega$, $\mathcal{D}_\Omega$ et $\mathcal{D}'_\Omega$.

Δ désigne l'opérateur de Laplace sur Ω (1).

Proposition 1. — *Soit $\mathcal{O}$ un ouvert relativement compact $\subset \Omega$: il existe une application continue* $E : \mathcal{E}'_\mathcal{O} \to \mathcal{D}'_\mathcal{O}$ *qui vérifie* $E\Delta\varphi = \varphi$, *pour tout* $\varphi \in \mathcal{E}'_\mathcal{O}$.

On peut prendre en effet pour E le noyau de Green de $\mathcal{O}$.

Théorème 1. — 1° $\Delta\mathcal{E}_\Omega = \mathcal{E}_\Omega$; 2° $\Delta\mathcal{D}'_\Omega = \mathcal{D}'_\Omega$.

Démonstration de 1°. — Comme $\mathcal{E}_\Omega$ est un espace ($\mathcal{F}$) (2), il suffit de démontrer :

a. Que $\Delta : \mathcal{E}' \to \mathcal{E}'$ est biunivoque.

b. Que $\Delta\mathcal{E}'$ est fermé dans $\mathcal{E}'$.

a. Si $\Delta T = 0$, T est une fonction analytique; comme T est à support compact, il est nul.

b. Il suffit de démontrer ceci ; quel que soit B sous-ensemble faiblement compact de Ω, $B \cap \Delta\mathcal{E}'$ est faiblement fermé. Considérons donc des $\varphi_i \in B \cap \Delta\mathcal{E}'$ tendant faiblement vers φ; on a $\varphi_i = \Delta\psi_i$, $\psi_i \in \mathcal{E}'_\Omega$.

Les φ_i ont leurs supports contenus dans un compact fixe, K; les ψ_i sont analytiques en dehors de K; elles sont donc nulles sur toute composante connexe non relativement compacte de $\complement K$, donc ont leurs supports dans un compact fixe $\hat{K}$; on peut supposer $K \subset \hat{K}$.

(3) *Cf.* J. Dieudonné, *Fund. Math.*, 37, 1950, p. 242-248.

(*) Séance du 9 mai 1955.

(1) G. de Rham, *Variétés différentiables*, Hermann, Paris.

(2) J. Dieudonné et L. Schwartz, *Ann. Inst. Fourier*, 1950.

Soit $\mathcal{O}$ un ouvert relativement compact contenant $\hat{K}$, et soit E défini comme à la proposition 1. Les $\psi_i = E\varphi_i$ tendent faiblement vers $E\varphi = \psi$; ψ a son support dans $\hat{K}$, et $\Delta\psi = \varphi$, donc $\varphi \in \Delta\mathcal{E}'_\Omega \cap B$ ce qui démontre 1°.

Démonstration de 2°. — Soit $f \in \mathcal{D}'_\Omega$, $\{\mathcal{O}_i\}$ un recouvrement localement fini de Ω par des ouverts $\mathcal{O}_i$ assez petits, et $\{\alpha_i\}$ une partition de l'unité subordonnée à $\{\mathcal{O}_i\}$; il existe des $g_i \in \mathcal{D}'_\Omega$ vérifiant $\Delta g_i = f$ dans $\mathcal{O}_i$. Posons $g = \Sigma\alpha_i g_i$; $\Delta g - f$ est indéfiniment différentiable; en effet, dans $\mathcal{O}_i$, on a

$$\Delta g - f = \Delta(g - g_i) = \sum_j \alpha_j (g_j - g_i)$$

et $g_j - g_i$ est indéfiniment différentiable dans $\mathcal{O}_i \cap \mathcal{O}_j$, puisqu'il y est harmonique.

D'après 1°, il existe donc $\psi \in \mathcal{E}$ vérifiant $\Delta\psi = \Delta g - f$, d'où le résultat.

THÉORÈME 2. — *Soit $\mathcal{O}$ un ouvert $\subset \Omega$; pour que toute fonction harmonique dans $\mathcal{O}$ soit limite uniformément sur tout compact $\subset \mathcal{O}$ de fonctions harmoniques dans Ω, il faut et il suffit que $\complement\mathcal{O}$ n'ait pas de composantes connexes compactes.*

a. Supposons que $\complement\mathcal{O}$ n'a pas de composantes connexes compactes; soit $\varphi \in \mathcal{E}'_{\mathcal{O}}$ orthogonale à toutes les fonctions harmoniques dans Ω; comme $\Delta\mathcal{E}'_\Omega$ est fermé, il existe $\psi \in \mathcal{E}'_\Omega$, avec $\varphi = \Delta\psi$; ψ est une fonction analytique en dehors du support de φ, donc a son support dans $\mathcal{O}$, d'après l'hypothèse; par suite, φ est orthogonale aux fonctions harmoniques dans $\mathcal{O}$.

b. Soit x un point appartenant à une composante connexe compacte de $\complement\mathcal{O}$ et soit δ_x la distribution définie par $\langle \delta_x, f \rangle = f(x)$ pour tout $f \in \mathcal{E}_\Omega$; il existe (théorème 1) $g \in \mathcal{D}'_\Omega$ vérifiant $\Delta g = \delta_x$; la restriction de g à $\mathcal{O}$ est bien une fonction harmonique dans $\mathcal{O}$; mais on montre facilement qu'elle ne peut pas être approchée par des fonctions harmoniques dans Ω.

2. *Extensions.* — Les théorèmes 1 et 2 sont valables pour une classe générale d'opérateurs différentiels sur des variétés analytiques-réelles, comprenant en particulier :

a. L'opérateur $d_{\bar{z}}$ sur une surface de Riemann : on retrouve ainsi les résultats de (3).

b. L'opérateur Δ sur les formes différentielles et sur les courants d'une variété munie d'un ds^2 analytique (et non plus seulement sur les fonctions et les distributions). Cela montre, en particulier, que, dans toute classe de d-homologie, il existe une forme d-fermée et δ-bord, donc harmonique; cela montre aussi que l'on peut calculer l'homologie avec les formes à coefficients analytiques.

---

(3) H. BEHNKE et K. STEIN, *Math. Ann.*, 1948, p. 120.

c. Les systèmes elliptiques (à coefficients analytiques) considérés par I. Petrowsky ([4]) et F. John ([5]).

Enfin, par la considération de *produits tensoriels topologiques* ([6]) ([7]) on passe des distributions aux noyaux-distributions; en particulier, on obtient ainsi des *noyaux élémentaires définis globalement*, ce qui répond à une question de John ([5]). Les démonstrations seront publiées ultérieurement.

THÉORIE ERGODIQUE. — *Sur les mesures invariantes.*

Note (*) de M. **Alberto P. Calderón**, présentée par M. Jean Leray.

Soit E un espace muni d'une mesure μ et $G=\{g\}$ un demi-groupe de transformations (non nécessairement biunivoques) de E telles que si A est un ensemble mesurable de E, $g^{-1}(A)$ est mesurable et $\mu(A)=0$ implique $\mu[g^{-1}(A)]=0$ pour tout g de G. Dans la recherche des mesures équivalentes à μ, invariantes par rapport aux transformations de G, il semble utile de tenir compte des remarques suivantes.

Considérons les fonctions ν, non négatives, simplement additives d'ensembles mesurables de E. Nous dirons que ν_1 est équivalente à ν_2 symboliquement $\nu_1\sim\nu_2$, si ν_1 et ν_2 s'annulent simultanément. Nous dirons que $\nu_1\geqq\nu_2$ si $\nu_1(A)\geqq\nu_2(A)$ pour tout ensemble mesurable A de E.

1. *Toute fonction simplement additive d'ensemble ν se décompose univoquement en somme d'une fonction complètement additive $\nu^{(a)}$ et d'une fonction simplement additive qui ne majore aucune fonction complètement additive non nulle.*

Il suffit de définir $\nu^{(a)}(A)$ comme la borne inférieure de $\Sigma\nu(B_n)$ pour tous les recouvrements de l'ensemble A par des familles dénombrables d'ensembles mesurables B_n. Il est alors aisé de voir que $\nu^{(a)}$ et $\nu^{(s)}=\nu-\nu^{(a)}$ ont les propriétés de l'énoncé.

2. *Si ν est équivalente à une fonction complètement additive μ alors on a aussi $\nu^{(a)}\sim\mu$.*

Évidemment $\nu^{(a)}(A)\leqq\nu(A)$; donc si $\nu^{(a)}(A)>0$ il suit $\nu(A)>0$ et par conséquent $\mu(A)>0$. Il suffit alors de démontrer que $\mu(A)>0$ implique $\nu^{(a)}(A)>0$. Supposons au contraire que l'on ait $\nu^{(a)}(A)=0$. Alors pour chaque $\varepsilon>0$ il existe un recouvrement B_n de A tel que $\sum_1^\infty\nu(B_n)<\varepsilon$. Prenons $\varepsilon=2^{-m}$ et désignons par $B_n^{(m)}$ des recouvrements disjoints corres-

---

([4]) *Sur l'analyticité*, ... *Mat. Sbornik*, 1938.

([5]) *Symposium of spectral theory*, Oklahoma, 1951.

([6]) A. Grothendieck, *Ann. Inst. Fourier*, 1954.

([7]) L. Schwartz, *Séminaire* 1953-1954 (ronéotypé).

(*) Séance du 25 avril 1955.

pondants. Prenons ensuite $k = k(m)$ assez grand pour que

$$\sum_{n=k}^{\infty} \mu(B_n^{(m)}) \leqq 3^{-m}\mu(A).$$

Si nous désignons $\bigcup_{n=1}^{k-1} B_n^{(m)}$ par C_m et $\bigcup_{n=k}^{\infty} B_n^{(m)}$ par D_m et posons $C = \bigcap_1^{\infty} C_m$ nous trouvons

$$\mu(C) = \mu\left(\bigcap_1^{\infty} C_m\right) \geqq \mu(A) - \mu\left(\bigcup_1^{\infty} D_m\right) \geqq \frac{1}{2}\mu(A) > 0.$$

D'autre part on a $C \subset C_m = \bigcup_{n=1}^{k-1} B_n^{(m)}$ et par conséquent $\nu(C) \leqq \nu\left(\bigcup_{n=1}^{k-1} B_n^{(m)}\right) \leqq 2^{-m}$ c'est-à-dire $\nu(C) = 0$, ce qui contredit le fait que $\mu(C) > 0$.

3. *S'il existe une fonction simplement additive ν équivalente à μ et invariante par rapport aux transformations de* G, *$\nu^{(a)}$ fournit une mesure avec les mêmes propriétés.*

Il suffit de remarquer que si ν est invariante par rapport à une transformation de G la fonction $\nu^{(a)}$ construite dans 1 l'est aussi.

L'énoncé 3 donne un moyen commode de construire des mesures invariantes dans divers cas. On a en particulier les applications suivantes.

4. *Si* G *est un demi-groupe mesurable au sens de von Neumann* (¹), *c'est-à-dire, s'il existe une fonctionnelle linéaire positive λ sur l'espace de toutes les fonctions bornées sur* G, *et invariante à droite, et si pour chaque ensemble mesurable* A *de* E *de mesure positive il existe un $\varepsilon > 0$ tel que $\mu[g^{-1}(A)] > \varepsilon$ pour tout $g \in G$, alors il existe une mesure invariante équivalente à μ* (²).

De nouveau la démonstration se réduit à remarquer que $\lambda\{\mu[g^{-1}(A)]\}$, c'est-à-dire la valeur de la fonctionnelle λ sur la fonction $\mu[g^{-1}(A)]$ définie sur G est une fonction additive de A invariante et équivalente à μ.

5. *Si* G *est engendré par une seule transformation g, pour qu'il existe une mesure invariante, il suffit que l'une des conditions suivantes soit remplie pour tout ensemble de mesure positive* A :

$$(a) \qquad \varliminf_{n\to\infty} \mu[g^{-n}(A)] > 0,$$

$$(b) \qquad \varliminf_{n\to\infty} n^{-1}\sum_{0}^{n-1} \mu[g^{-k}(A)] > 0 \quad (^3),$$

$$(c) \qquad \varliminf_{n\to\infty} n^{-1}\sum_{k=0}^{\infty} \mu[g^{-k}(A)]\left(\frac{n-1}{n}\right)^k > 0.$$

(¹) J. von Neumann, *Fund. Math.*, 13, 1929, p. 73-116.

(²) Ce théorème généralise un résultat de Cotlar et Ricabarra. *Voir* M. Cotlar et R. A. Ricabarra, *Rev. Union Mat. Argentina*, 14, 1949, p. 49-63.

(³) Cette condition est semblable mais différente de celles données par Dunford, Miller et Hartman.

De nouveau, il s'agit de construire une fonction invariante et équivalente à μ. On peut réaliser ceci en définissant $\nu(A)$ comme une limite de Banach d'une des suites $\mu[g^{-n}(A)]$, $n^{-1}\sum_{k=0}^{\infty}\mu[g^{-k}(A)]$, $n^{-1}\sum_{k=0}^{\infty}\mu[g^{-k}(A)]\,(n-1/n)^{k}$. Les conditions précédentes assurent alors que la fonction ainsi définie est positive pour tout A de mesure positive.

Il est aisé de donner des conditions encore plus faibles que les précédentes. En effet, toute condition qui nous permet d'affirmer la positivité d'une limite de Banach de la suite $\mu[g^{-n}(A)]$ pour tout A de mesure positive est une condition suffisante pour l'existence d'une mesure invariante.

Pour terminer, remarquons que dans le cas où la mesure de E est finie, les conditions données, ou même celle plus forte $\mu[g^{-1}(A)] > \varepsilon > 0$ où ε ne dépend que de la mesure de A supposée positive, sont des conditions nécessaires pour l'existence d'une mesure invariante (*voir* le travail de Cotlar et Ricabarra cité).

GÉOMÉTRIE. — *Réductibilité de variétés riemanniennes complètes dans l'espace euclidien.* Note de Mlle **Simone Lemoine**, présentée par M. Joseph Pérès.

Dans l'espace euclidien R_n à n dimensions est plongée une variété riemannienne V_{n-1}, connexe, de classe C^3, réductible et complète pour la métrique induite par ce plongement. Une telle V_{n-1} est le produit par $n-p$ droites, d'une V_{p-1} irréductible et complète plongée dans R_p.

1. Réductibilité locale. — Le plongement de V_{n-1} dans l'espace euclidien R_n induit, sur V_{n-1}, une structure de variété riemannienne à métrique définie positive. A tout point $x \in V_{n-1}$, associons un repère orthonormé, constitué par n vecteurs $\vec{e}_1(x), \ldots, \vec{e}_n(x)$ de R_n, dont l'un, $\vec{e}_p(x)$ est normal en x à V_{n-1}.

Par définition, V_{n-1} *est réductible si son groupe d'holonomie homogène* Ψ_x *laisse invariant un sous-espace vectoriel réel non trivial tangent en* x *à* V_{n-1} (1).

La réductibilité s'exprime localement par le fait que les formes de Pfaff, associées au repère mobile dans le formalisme de E. Cartan, peuvent être groupées en au moins deux systèmes dont chacun est complètement intégrable. Nous supposerons ces deux systèmes constitués l'un par ω^i, $i \in I$, l'autre par ω^α, $\alpha \in A$, où I et A désignent respectivement les ensembles d'indices $1, \ldots, p-1$ et $p+1, \ldots, n$. Dans ces conditions et sous des hypothèses de différentiabilité suffisantes, la connexion de variété riemannienne dans un voisinage de x sur V_{n-1}, est telle que

$$\omega_i^\alpha = 0. \tag{1}$$

Cette relation implique, sur les formes de courbure, la condition (2)

$$\Omega_i^\alpha = 0. \tag{2}$$

(1) A. Borel et A. Lichnerowicz, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1835.
(2) T. J. Willmore, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 298.

Soient $V_{p-1}(x)$ et $V_{n-p}(x)$ les sous-variétés de V_{n-1} contenant x et définies respectivement en coordonnées locales par $\omega^\alpha = 0$, $\omega^i = 0$. De (2) on déduit, par des moyens purement algébriques, que les composantes non identiquement nulles de la seconde forme quadratique fondamentale φ de V_{n-1} ont tous leurs indices dans un seul des ensembles I, A. Nous supposerons que cet ensemble est I, ce qui se traduit, dans le formalisme envisagé, par

$$(3) \qquad \omega_\alpha^0 = 0.$$

φ induit sur $V_{n-p}(x)$ une forme identiquement nulle. En tant que variété plongée dans R_n, $V_{n-p}(x)$ a toutes ses courbures eulériennes nulles : elle admet $n-p$ champs indépendants de vecteurs parallèles; elle est localement euclidienne puisque sa dimension est précisément $n-p$, d'où :

THÉORÈME 1. — *Si une variété riemannienne V_{n-1} plongée dans l'espace euclidien R_n est localement réductible, sa métrique se décompose en la somme d'une seule métrique irréductible et d'une métrique localement euclidienne.*

2. RÉDUCTIBILITÉ DES V_{n-1} COMPLÈTES. — Supposons que V_{n-1} est une variété *complète* pour son plongement dans R_n. Les deux sous-variétés $V_{p-1}(x)$, $V_{n-p}(x)$ sont totalement géodésiques dans V_{n-1}, donc complètes pour la métrique induite sur chacune d'elles. L'ensemble des $V_{p-1}(x)$, $V_{n-p}(x)$ relatives à tous les points $x \in V_{n-1}$ constitue un *double feuilletage* de V_{n-1} et il existe une *isométrie* appliquant l'une sur l'autre deux feuilles quelconques du même système ([3]). Précisons la nature des feuilles et des isométries.

a. Premier système de feuilles. — Prenons pour premier système l'ensemble des $V_{n-p}(x)$. Considérée comme variété plongée dans R_n, chaque $V_{n-p}(x)$ a toutes ses courbures eulériennes nulles : elle est totalement géodésique dans R_n et, de ce fait, homéomorphe à l'espace euclidien à $n-p$ dimensions qui se décompose en somme directe de $n-p$ droites deux à deux orthogonales. Nous indiquerons ceci en écrivant $R_{n-p}(x)$ au lieu de $V_{n-p}(x)$. Il en résulte d'une part que le groupe d'holonomie homogène induit par Ψ_x sur toute feuille du premier système est réduit à l'*identité*, et, d'autre part, que

$$\vec{e}_\alpha(x) \subset R_{n-p}(x).$$

Considérons deux points $x, y \in V_{n-1}$, ainsi que les feuilles $R_{n-p}(x)$ et $R_{n-p}(y)$: l'isométrie faisant passer de $R_{n-p}(x)$ à $R_{n-p}(y)$ est nécessairement un déplacement. Soit $L(x, y)$ un chemin quelconque joignant y à x, chemin qui existe toujours, puisque V_{n-1} est connexe. Intégrons, le long de ce chemin, l'équation $d\vec{e}_\alpha = 0$ qui résulte de (1) et (3). Nous obtenons $\vec{e}_\alpha(y) = \vec{e}_\alpha(x)$. L'isométrie envisagée est une *translation* dans R_n.

([3]) G. DE RHAM, *Comm. Math. Helv.*, 26, 1952, p. 328-344; A. G. WALKER, *Proc. London Math. Soc.*, 3e série, 3, 1953, p. 1-19.

b. Second système de feuilles. — Soit $R_p(x)$ l'espace euclidien supplémentaire de $R_{n-p}(x)$ au point $x \in V_{n-1}$. La feuille $V_{p-1}(x)$ est la composante connexe de x de $V_{n-1} \cap R_p(x)$. Soit y un point quelconque de $V_{n-1} \cap R_p(x)$. V_{n-1} étant connexe par arcs, y peut être joint à x par un chemin $L(x, y) \subset V_{n-1}$. De $L(x, y)$, nous déduisons un chemin homotope $L'(x, y)$ qui vérifie la relation par inclusion $L'(x, y) \subset V_{n-1} \cap R_p(x)$, exprimant que $V_{n-1} \cap R_p(x)$ est connexe, de sorte que $V_{p-1}(x) = V_{n-1} \cap R_p(x)$. Considérons deux feuilles distinctes $V_{p-1}(x)$ et $V_{p-1}(y)$ passant respectivement par $x, y \in V_{n-1}$. Les espaces $R_p(x)$ et $R_p(y)$ correspondants se déduisent l'un de l'autre par une translation de R_n.

$$V_{p-1}(x) \cap V_{p-1}(y) = \emptyset.$$

En tant que variétés plongées dans l'espace euclidien à p dimensions, $V_{p-1}(x)$ et $V_{p-1}(y)$ ont la même seconde forme quadratique fondamentale : l'isométrie qui les applique l'une sur l'autre est un transport parallèle le long d'un chemin tracé dans une feuille du premier système. Cette isométrie est une *translation* dans R_n. Ceci achève la démonstration du

Théorème 2. — *Dans l'espace euclidien à n dimensions, toute variété à $n-1$ dimensions, connexe, de classe C^4, réductible et complète pour la métrique induite est le produit, par $n-p$ droites, d'une variété à $p-1$ dimensions, connexe, irréductible et complète, plongée dans l'espace euclidien à p dimensions.*

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Intégration d'un ensemble de fonctions caractéristiques par rapport à un paramètre.* Note de M. **Hans Loeffel**, présentée par M. Jacques Hadamard.

Théorème 1. — *Soit $\{\varphi(z, \alpha)\}$ un ensemble de fonctions caractéristiques* (f. c.) *dont les éléments*

$$(1) \qquad \varphi(z, \alpha) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{izx} dF(x, \alpha)$$

dépendent d'une manière continue du paramètre α ($a \leqq \alpha \leqq b$). Alors

$$(2) \qquad \Phi(z) = \frac{1}{V(b) - V(a)} \int_a^b \varphi(z, \alpha)\, dV(\alpha) \qquad (dV(\alpha) \geqq 0)$$

est aussi une f. c. *correspondant à la fonction de distribution* (f. d.) $G(x)$:

$$(3) \qquad G(x) = \frac{1}{V(b) - V(a)} \int_a^b F(x, \alpha)\, dV(\alpha)$$

Voir M. Loève : (1).

(1) *Revue scientifique*, 1945, p. 298.

Relation entre les moments. — Désignons par $m_{i,\alpha}$ le moment d'ordre i de la loi $F(x, \alpha)$. De l'existence des moments $m_{i,\alpha}$ $i = 1, 2, \ldots k$ pour tous les α suit celle du moment M_k d'ordre k de la loi $G(x)$ et l'on a :

$$(4) \qquad M_k = \frac{1}{V(b) - V(a)} \int_a^b m_{k,\alpha}\, dV(\alpha)$$

1. *Application.* — Posons dans la formule (2)

$$\varphi(z, \alpha) = \varphi(z.\alpha), \qquad V(\alpha) = \alpha, \qquad a = 0, \qquad b = 1$$

$$(5) \qquad \Phi(z) = \int_0^1 \varphi(z.\alpha)\, d\alpha = \frac{1}{z}\int_0^z \varphi(u)\, du, \qquad G(x) = \int_0^1 F\left(\frac{x}{\alpha}\right) d\alpha.$$

C'est un cas spécial très important, annoncé par M. M. Girault ([2]). La représentation (5) est unique et de $\Phi(z) \equiv \varphi(z)$ on déduit que $\varphi(z) \equiv 1$ et réciproquement.

De plus on obtient

$$(6) \qquad \begin{cases} x > 0: & G(x) = x \displaystyle\int_x^{\infty} \frac{F(u)}{u^2}\, du, \\ x < 0: & G(x) = -x \displaystyle\int_{-\infty}^{x} \frac{F(u)}{u^2}\, du. \end{cases}$$

De (6) on déduit immédiatement que $G(x)$ est toujours continu, sauf peut-être à l'origine où on a le comportement suivant :

$$G(+0) = F(+0), \qquad G(-0) = F(-0).$$

La courbe $G(x)$ est toujours au-dessous de la courbe $F(x)$ pour $x < 0$ et au-dessus pour $x > 0$.

Pour $x > 0$, $G(x)$ possède une dérivée $G'(x)$ non croissante et continue dans chaque point où $F(x)$ est continu.

Si $F(x+0) \neq F(x-0)$ on a pour $x > 0$

$$G'_+(x) = \frac{G(x) - F(x+0)}{x} \qquad \text{et} \qquad G'_-(x) = \frac{G(x) - F(x-0)}{x}$$

D'autre part

$$G'_+(0) = \lim_{x \to +0} \int_x^{\infty} \frac{F(u) - F(+0)}{u^2}\, du$$

existe seulement si

$$F(u) - F(+0) = O(u^{1+\varepsilon}) \qquad (\varepsilon > 0).$$

Pour $x < 0$ on reçoit des relations analogues.

([2]) *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 2223.

THÉORÈME 2. — *Si* $F(x)$ *est une loi de probabilité quelconque, on peut lui associer par les formules* (6) *une nouvelle loi* $G(x)$ *qui est unimodale au sens de Khintchine* ([3]) *avec « vertex »* o.

2. *Application.* — S. Bochner ([4]) a indiqué sans démonstration que chaque fonction de la forme suivante est une f. c.

$$H(z) = \exp[-z^2 g(|z|)] \qquad \text{où} \quad g(z) = \int_0^\infty \frac{dV(\alpha)}{z^2+\alpha^2} \qquad (dV(\alpha) \geqq 0).$$

Démonstration. — En posant

$$V(\infty) - V(0) = k \qquad \text{et} \qquad \frac{1}{k}\int_0^\infty \frac{dV(\alpha)}{1+\left(\frac{z}{\alpha}\right)^2} = h(z),$$

on a

$$H(z) = \exp[k(h(z)-1)].$$

Mais $h(z)$ est une f. c. En effet, appliquons la formule (2) du théorème 1. En posant

$$a = 0, \qquad b = \infty, \qquad \varphi(z, \alpha) = \frac{1}{1+\left(\frac{z}{\alpha}\right)^2} \qquad \text{pour} \qquad 0 < \alpha \leqq \infty.$$

D'ailleurs cette f. c. correspond à une loi indéfiniment divisible. Si $k \to \infty$, $H(z)$ est encore une f. c. supposé que l'intégrale de l'exposant a un sens et c'est par exemple le cas pour

$$V(\alpha) = \alpha^m, \qquad 0 < m < 2.$$

AÉROTECHNIQUE. — *Mécanisme de la déviation des jets propulsifs.* Note de MM. **Raymond Marchal, Jean Bertin, Marcel Kadosch** et **François Paris**, présentée par M. Maurice Roy.

Un jet propulsif débouche généralement sur l'atmosphère. Il est connu depuis longtemps ([1]) qu'une déviation peut être produite en disposant une paroi courbe sur l'un des côtés du jet et au voisinage immédiat de sa section de sortie (*fig.* 1).

Soit IE une ligne normale aux lignes de courant : si, dans cette section transversale, le flux incurvé est sensiblement permanent, à enthalpie totale uniforme et à dissipation d'énergie négligeable, on est assuré que

---

([3]) Gnedenko-Kolmogorov, « Limit distributions for sums of independent random variables », p. 157.

([4]) *Duke mathematical Journal*, Vol. 3, 1937.

([1]) Bouasse, *Tourbillons*, 1, p. 341 à 347.

la pression décroît de E en I, où le flux est en survitesse et en dépression par rapport aux conditions en E, c'est-à-dire par rapport à l'atmosphère.

Les considérations relatives à la conservation de la survitesse relèvent de l'aérodynamique visqueuse et de l'évolution des couches limites. Par contre, en ce qui concerne la création de la survitesse, on saisit que le problème devient de plus en plus difficile si h/R_1 est grand (jets de dimension grande par rapport au rayon de courbure proposé), ou si V_E est grand (dans ce schéma de déviation, V_E est forcément très voisin de V_m, vitesse d'éjection moyenne du jet libre).

Ainsi s'explique, notamment, que les cas de déviation naturelle sur l'extrados d'une paroi ne concernent que des cas particuliers : vitesse initiale très faible (V_m de l'ordre de quelques dizaines de mètres par seconde), ou h/R_1 très petit.

Nos recherches, effectuées à la Société Nationale d'Étude et de Construction de Moteurs d'Aviation, ont mis en évidence la possibilité d'une importante extension de ce type de déviation illustrée par les photographies des figures 3 et 4 : un petit obstacle disposé peu après le col d'une tuyère de venturi ordinaire, mais parcourue à l'envers, provoque un renvoi du jet vers la paroi opposée à l'obstacle et sur laquelle le jet ainsi dévié vient se plaquer en éventail.

Cet obstacle minime apporte en fait une modification particulière (*fig.* 2) de la condition en E sur la face dite externe du jet (opposée à la paroi déviatrice) en créant localement sur cette face un champ de pression et un ralentissement de l'écoulement en amont de l'obstacle, suivi d'une déviation locale d'environ 90°.

L'obstacle en question peut, s'il est matériel, n'occuper que 10 à 20 % de la hauteur de la veine à dévier, on peut aussi le remplacer par un jet auxiliaire transversal de faible débit (2 à 3 % du débit du jet principal).

Ce procédé de *déviation stimulée* permet, à volonté et en n'agissant que sur l'obstacle ou sur le jet stimulateurs, de dévier ou non des jets d'énergie et de dimensions quelconques : sans obstacle ou soufflage, le jet principal suit son trajet direct car l'action de la seule paroi incurvée est alors insuffisante pour amorcer la déviation. L'introduction commandée de l'obstacle ou du soufflage permet le contrôle effectif de la déviation, qui se développe sur la paroi incurvée tant que le permet l'évolution de la couche-limite le long de cette paroi.

Pour produire de grandes déviations angulaires, par exemple pour inverser la poussée d'un réacteur, il s'est avéré avantageux de limiter l'action conjuguée de l'obstacle et du bord de déviation à celle qui permet d'envoyer le jet dans une grille d'aubes, placée hors du trajet suivi en flux direct. Selon le tracé des aubes de cette grille, on a pu alors obtenir aisément une importante inversion de poussée.

ASTROPHYSIQUE. — *Les courbes de corrélation dans l'hypothèse Schuster-Schwarzschild.* Note de M. **Henri Van Regemorter**, présentée par M. André Danjon.

Microturbulence et macroturbulence sont profondément affectées et dépendent du modèle lorsqu'on utilise les formules plus correctes déduites des formules générales de l'élargissement des raies établies par Pecker.

Struve et Huang ont construit des courbes de corrélation dans le cas d'un modèle Schuster-Schwarzschild en partant de la formule approchée de Minnaert de l'intensité d'une raie d'absorption (1).

$1/R=(1/R_C)+(1/Na_\nu)$; N, nombre d'atomes absorbants au-dessus de la photosphère; a_ν, coefficient atomique d'absorption.

Cette formule conduit à l'expression de la largeur équivalente

$$\frac{W}{2R_C\Delta\lambda_D}=\int_0^\infty \frac{dv}{1+R_C[X_0H(av)]^{-1}}$$ ($\Delta\lambda_D$, largeur Doppler; R_C, intensité résiduelle.)

En restant dans l'hypothèse Schuster-Schwarzschild et en appliquant les formules correctes de l'intensité et de la largeur équivalente établies dans une Note récente (2) nous construirons de nouvelles courbes de corrélation que nous comparerons à celles de Struve et Huang.

La largeur équivalente a pour expression, au centre du disque solaire, ou dans les cas stellaires

$$(1)\qquad \frac{W}{2R_C\Delta\lambda_D}=\frac{W}{2g(0)\,\Delta\lambda_D}=\int_0^\infty [1-e^{-X_0H(av)}]\,dv,$$

l'intensité de la raie

$$R_\lambda=g(0)\,[1-e^{+X_0H(av)}].$$

La demi-largeur $v'=D_\lambda/2\Delta\lambda_D$ est définie comme chez Struve et Huang par $R(v')=R_0/2$.

Les formules (1) et (2) calculées pour différentes valeurs numériques de X_0 permettent aisément de construire une courbe de corrélation théorique.

La courbe théorique de corrélation trouvée est assez différente de celle de Struve et Huang pour apporter de profondes modifications aux valeurs de la microturbulence et de la macroturbulence.

D'autre part il faut tenir compte dans la comparaison des courbes expérimentales $(W/\lambda)(D_\lambda/\lambda)$ et de la courbe théorique $(W/2R_c\,\Delta\lambda_D)(D_\lambda/2\,\Delta\lambda_D)$ du fait que $R_c=g(0)\neq 1$, ce que Struve et Huang négligent.

(1) Struve et Huang, *Ap. J.*, 116, 1952, p. 410.

(2) Van Regemorter, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1857.

En effet il faut écrire

$$\log \frac{W_\lambda}{2R_c\Delta\lambda_D} = \log \frac{W_\lambda}{\lambda} + \log \frac{c}{2g(0)\xi_1} \qquad \xi_1 = \sqrt{\xi_{th}^2 + \xi_{mt}^2}$$

avec

$$\log \frac{D_\lambda}{2R_c\Delta\lambda_D} = \log \frac{D_\lambda}{\lambda} + \log \frac{c}{2\xi_2} \qquad \xi_2 = \sqrt{\xi_{th}^2 + \xi_{mt}^2 + \xi_{Mt}^2}$$

Il en résulte que micro- et macroturbulence dépendront fort de $g(0)$.

Nous avons refait les calculs pour les raies du fer neutre, pour δ *Canis Majoris* et pour le Soleil. Pour δ *Canis Majoris*, on voit que la macroturbulence décroît avec $g(0)$ et peut devenir négligeable pour $g(0)$ voisin de 0,67 (valeur tout à fait plausible).

	Microturbulence (km/s).				Macroturbulence (km/s).			
E. P.	Struve et Huang $g(0)=1.$	$g(0)=1.$	$g(0)=0,8.$	$g(0)=0,7.$	Struve et Huang $g(0)=1.$	$g(0)=1.$	$g(0)=0,8.$	$g(0)=0,7$
0,5......	15	10	12,4	14,3	6,6	11	8,4	4,5
1,6......	10,1	8	9,9	11,4	6,3	9	7	3,7
2,7......	5,4	5,6	6,9	8,0	6,9	7,6	6,4	4,9
3,4......	3,9	4,8	6,0	6,9	6,4	8,1	7,4	6,5

Pour le Soleil, nous avons fait les calculs dans les deux cas $g(0)=1$ et $g(0)=0,8$ correspondant à un modèle convenable, en tenant compte de la vitesse d'agitation thermique prise, comme chez divers auteurs, constante et égale à $\xi_{th}=1,30$ km/s. Nous donnons les résultats pour la microturbulence, la macroturbulence étant trop petite pour être mise en évidence.

E. P.	$g(0)=1.$	$g(0)=0,8.$
0-0,15...............	3,2 km/s	4,2 km/s
1,4-1,6...............	1,4 »	2,1 »
	↓	↓
2,2-2,5...............	0	0

Il est possible de généraliser les formules (1) et (2) au cas d'un modèle quelconque : $g(0)$ est alors remplacé par $\overline{g_\chi(\tau)}$ qui est le g moyen correspondant au τ moyen de formation de la raie, variable avec χ. Comme c'est le produit $\overline{g_\chi(\tau)}\,\xi_1$ que l'on détermine par la méthode des courbes de corrélation, on peut penser que la variation des turbulences avec χ ne fait que traduire la variation de $\overline{g(\tau)}$ avec χ, potentiel d'excitation.

Il reste que l'examen critique de la validité de la méthode des courbes de corrélation fait récemment par Struve et Huang (³) s'applique aussi à nos calculs.

Mais les corrections que nous apportons ici à la théorie de la courbe de corrélation restent valables en elles-mêmes et peuvent très bien s'appliquer aux nouveaux calculs de Struve et Huang (³) utilisant les intensités centrales pour déterminer les turbulences.

(³) *Apl. J.*, **121**, 1955, p. 84.

MÉTROLOGIE. — *Comment formuler une expression algébrique voisine d'une loi expérimentale. Application au lissage.* Note (*) de M. **Pierre Vernotte**, présentée par M. Albert Pérard.

On identifie en trois ou quatre points un polynome de Newton avec la loi expérimentale, puis on représente la courbe d'écart par une fraction rationnelle de numérateur connu *a priori*, en vue du problème de lissage soulevé dans une Note antérieure.

Bien des problèmes de lissage n'auraient aucune gravité si la main du dessinateur savait tracer *a priori*, au mieux entre des points, une courbe d'allure aussi simple que possible et de degré aussi faible que possible. En particulier, si l'on portait sur un graphique les écarts η entre les points figuratifs de la donnée expérimentale f et les points figuratifs d'une loi algébrique simple g ayant semblé *a priori* en être une représentation assez approchée, il serait alors aisé, par le tracé de la courbe de structure simple lissant les η d'avoir la loi expérimentale avec une certaine sécurité. En fait, malheureusement, on saura seulement tracer une courbe que l'on voudra régulière, ce qui sera une erreur de principe, la différence de deux lois régulières, à savoir la loi expérimentale f et la représentation approchée g n'ayant aucune raison d'être régulière elle aussi (il y a exception si g est linéaire, une droite n'ayant pas de forme, et la courbe f-g ayant donc la même forme que la courbe f), et d'autre part ce que nous cherchons à tracer au mieux se trouvera posséder (l'expérience le montre) une structure profonde d'une complication inadmissible. Aussi avons-nous condamné une telle méthode de lissage comme la pire de toutes.

Dans une Note précédente ([1]) nous avons indiqué la nécessité d'obtenir, d'une donnée expérimentale, une représentation non pas considérée comme exacte, mais seulement respectant assez bien son allure générale; le problème est alors tout autre : la méthode indiquée dans ladite Note permet en effet de déterminer par lissage une courbe d'écart η non formulée corrigeant ce que g aurait d'imparfait. Il faudra seulement que g ne présente pas d'ondulations d'envergure trop faible pour être présentes dans f, et qui, détruites par le lissage de la courbe d'écart, n'auraient donc pu recevoir de correctif.

Indépendamment du caractère judicieux que devra posséder sur le plan théorique la représentation approchée g, on doit formuler quelques exigences pratiques. En effet, les points expérimentaux (supposés d'abscisses équidistantes) sont censés être très nombreux, et il faudra, pour chacun d'eux, calculer la valeur de g. Une fraction rationnelle ([2]), des coefficients de laquelle le

(*) Séance du 2 mai 1955.

([1]) *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 1866.

([2]) *Cf.* calculs analogues dans *Les principes physiques de la formulation des lois expérimentales A. E.* **10**, p. 214. *Publ. scient. Techn. Min. Air*, n° **271**.

calcul se ramène à un système linéaire, serait donc une expression judicieuse puisqu'on n'a qu'à faire le quotient de deux polynomes de degré peu élevé dont les valeurs successives se calculent de proche en proche par un tableau de différences successives d'ordre peu élevé : le polynome unique comportant le même nombre de paramètres nécessiterait, pour son calcul numérique selon la même procédure, la considération de différences successives d'ordre élevé et l'on serait très exposé à des fautes graves dans ces opérations longues et pénibles. Si nous renonçons à la représentation par polynome, nous renonçons du même coup (parce qu'alors ce serait inextricable), à calculer g par la condition que g soit à peu près identique à la donnée expérimentale en ses éléments caractéristiques (valeur et position des extremum, pente d'inflexion, etc.).

Certains types de fraction rationnelle ([2]), très intéressants parce que leur allure est bien celle de nombreux phénomènes physiques, peuvent ne pas convenir ici parce qu'il faudrait une forme moins tendue. Il ne peut être question d'obtenir du premier coup et selon des principes généraux une loi g satisfaisante. Voici une procédure qui nous a semblé réussir.

Il faut opérer en *deux étapes*. On cherche d'abord le polynome de Newton f_1 de degré 3 ou 4, 3 par exemple pour fixer les idées, égal à la donnée expérimentale en quatre points (si les points expérimentaux étaient trop dispersés, on opérerait d'abord une compensation par moyenne, en soi peu altérante). Le calcul numérique de f_1 sera facile par les différences successives. On forme alors les écarts φ entre f et f_1, et l'on en cherche une représentation approchée φ_1. Mais cette fois une propriété remarquable apparaît : par construction φ_1 est nul en plusieurs points d'abscisses x_1, x_2, x_3, x_4. On le calculera donc sous la forme $(x-x_1)(x-x_2)(x-x_3)(x-x_4):\mathrm{A}(x)$. $\mathrm{A}(x)$ ne peut d'ordinaire être une constante. φ_1 présente trois extremum : on note leurs valeurs et leurs abscisses et l'on compare aux valeurs correspondantes de $\prod(x-x_i)$; on rétablit les valeurs voulues en divisant $\prod$ par un polynome P du second degré défini par trois valeurs résultant de ladite comparaison. Si φ_1 avait eu un zéro de plus, on aurait muliplié P par un facteur du premier degré déterminé par tâtonnement. De toute façon, le calcul de f_1 et de φ_1, pour toutes les abscisses, par des monomes peu compliqués, est relativement aisé.

Si, selon la procédure expliquée dans notre Note antérieure ([1]), on veut appliquer au lissage la fonction représentative approchée $g=f_1+\varphi_1$, la courbe d'écart résiduelle ε sera facilement lissée en ε' par compensation; s'il se trouvait que la courbure de ε fût trop prononcée et que donc son lissage par compensation exigeât une correction, on formerait g par la msome $f_1+\varphi_1+\varepsilon'$, et on lisserait par compensation la nouvelle courbe d'écart pour avoir la courbe résiduelle définitive.

ACOUSTIQUE. — *Sur la structure d'un jet d'air à grande vitesse.*
Note (*) de Mlle **Marie Merle**, présentée par M. Jean Cabannes.

Dans un jet sortant d'une tuyère convergente s'établit un phénomène stationnaire périodique dès que la pression-réservoir alimentant le jet devient supérieure à une pression critique. Les coefficients qui entrent dans la relation donnée entre la longueur d'onde des « cellules » et la pression réservoir sont assez différents selon les auteurs (1). Nous croyons pouvoir expliquer ces différences par des remarques intéressant l'aspect d'un jet à symétrie axiale visualisé par la méthode des ombres.

En opérant avec trois tuyères différentes (section de sortie : $\varnothing = 8$, 6 et 4 mm) nous avons pu faire les remarques suivantes :

1° Un ombrogramme de jet ne présente pas le même aspect selon la durée d'exposition de la plaque photographique. Sur une photographie instantanée, pose 1.10^{-6} s (*fig.* 1) on note une forte turbulence et une déformation des cellules. Une pose de 5 s (*fig.* 2), fait disparaître la turbulence et précise la

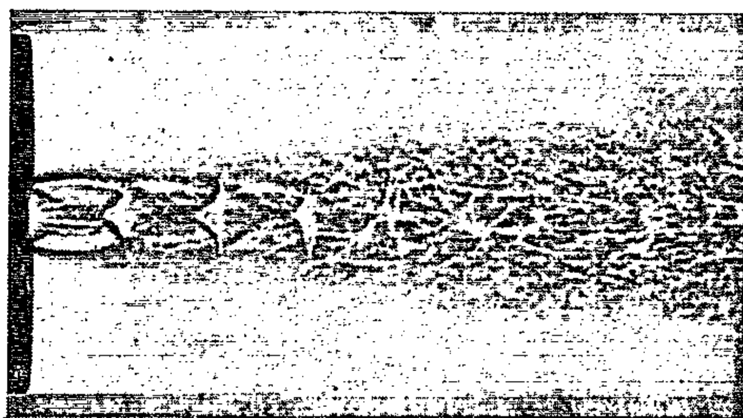


Fig. 1. — $P_r = 3{,}53$ kg/cm² (Pose : 1.10^{-6} sec).



Fig. 2. — $P_r = 4{,}03$ kg/cm² (Pose : 5 sec).

succession des cellules. On remarque alors une diminution progressive de la longueur de ces cellules à partir de la 4e environ, qui est liée à l'expansion latérale du jet visible sur la figure 1.

2° La réfraction subie par les rayons lumineux à la traversée du phénomène peut nous tromper sur sa localisation : ainsi sur les figures 2 et 4 des taches lumineuses pénètrent dans l'ombre géométrique de l'ajutage à bord épais. Il est donc difficile d'évaluer exactement la longueur de la première cellule et il convient dans les mesures de préciser le mode opératoire de visualisation.

En faisant varier la pression-réservoir depuis la pression critique (pour laquelle la vitesse du son s'établit à l'orifice de sortie) jusqu'à 6 kg/cm² environ, nous avons pu déterminer trois domaines possédant un caractère propre :

(*) Séance du 9 mai 1955.

(1) A. Outart, *Publ. scient. et techn. Minist. Air*, n° 234, 1949; J. Hartmann et Fr. Lazarus, *Phil. Mag.* janvier 1941, trad. C. R. S. I. M., T. 24/47.

1° De la pression critique à $P_r < 3{,}1$ kg/cm². La première cellule apparaît nettement plus courte que les suivantes immédiates. Pas d'ondes de choc mais des lignes de Mach se réfléchissant à la limite du jet et se croisant au centre de la cellule (*fig.* 3).

2° P_r comprise entre 3,1 et 4,9 kg/cm² environ. La première cellule apparaît sensiblement égale aux suivantes immédiates. Le jet s'enfle et se rétrécit périodiquement. Des ondes de choc coniques sont visibles (*fig.* 1 et 2).

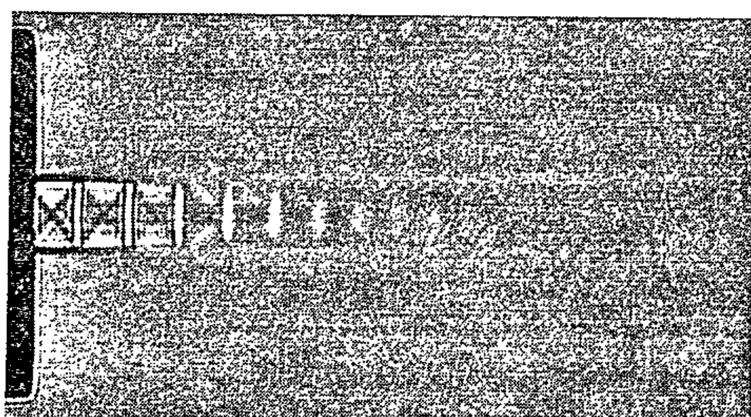


Fig. 3. — $P_r = 2{,}43$ kg/cm².

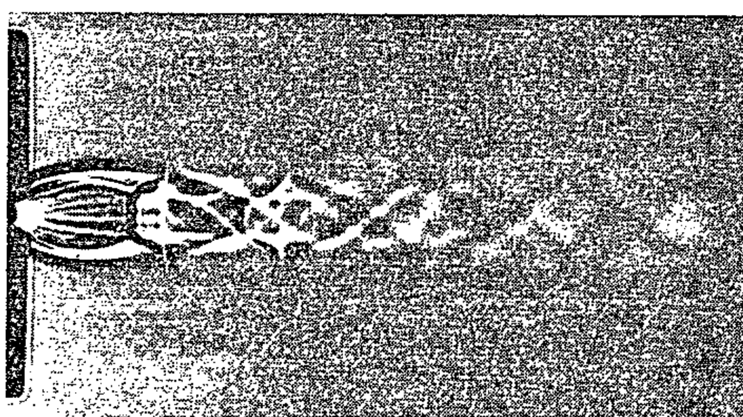


Fig. 4. — $P_r = 6{,}23$ kg/cm².

3° $P_r > 4{,}9$ kg/cm². La première cellule apparaît visiblement plus grande que les suivantes, lesquelles s'arrêtent de croître avec la pression-réservoir. Un front d'onde perpendiculaire à l'axe du jet (onde de Riemann) coupe le sommet de l'onde conique (*fig.* 4).

Pour un numéro de cellule donné, la relation

$$\lambda = Ad + Bd\sqrt{R - R_c}$$

(λ, longueur d'onde de la cellule; d, diamètre de l'orifice; R, rapport des pressions; R_c rapport critique), rend compte du phénomène; A et B sont caractéristiques dans chacun des trois domaines considérés.

Ces remarques sur les changements de la structure d'un jet confirment la liaison étroite du phénomène avec celui des émissions d'ondes sonores par un jet d'air à grande vitesse. En effet dans l'étude de ces dernières nous avons constaté des discontinuités de fréquences qui correspondent précisément aux limites des différents domaines de pression donnés précédents.

ÉLECTRONIQUE. — *Sur un dispositif d'asservissement d'un générateur d'ondes de choc à haute tension.* Note (*) de MM. **Jean Lagasse** et **Romane Mezencev**, transmise par M. Charles Camichel.

Les auteurs présentent un dispositif original permettant l'asservissement d'un générateur d'ondes de choc et de l'oscillographe d'enregistrement et de mesure.

Le fonctionnement normal d'un générateur d'ondes de choc à haute tension

(*) Séance du 9 mai 1955.

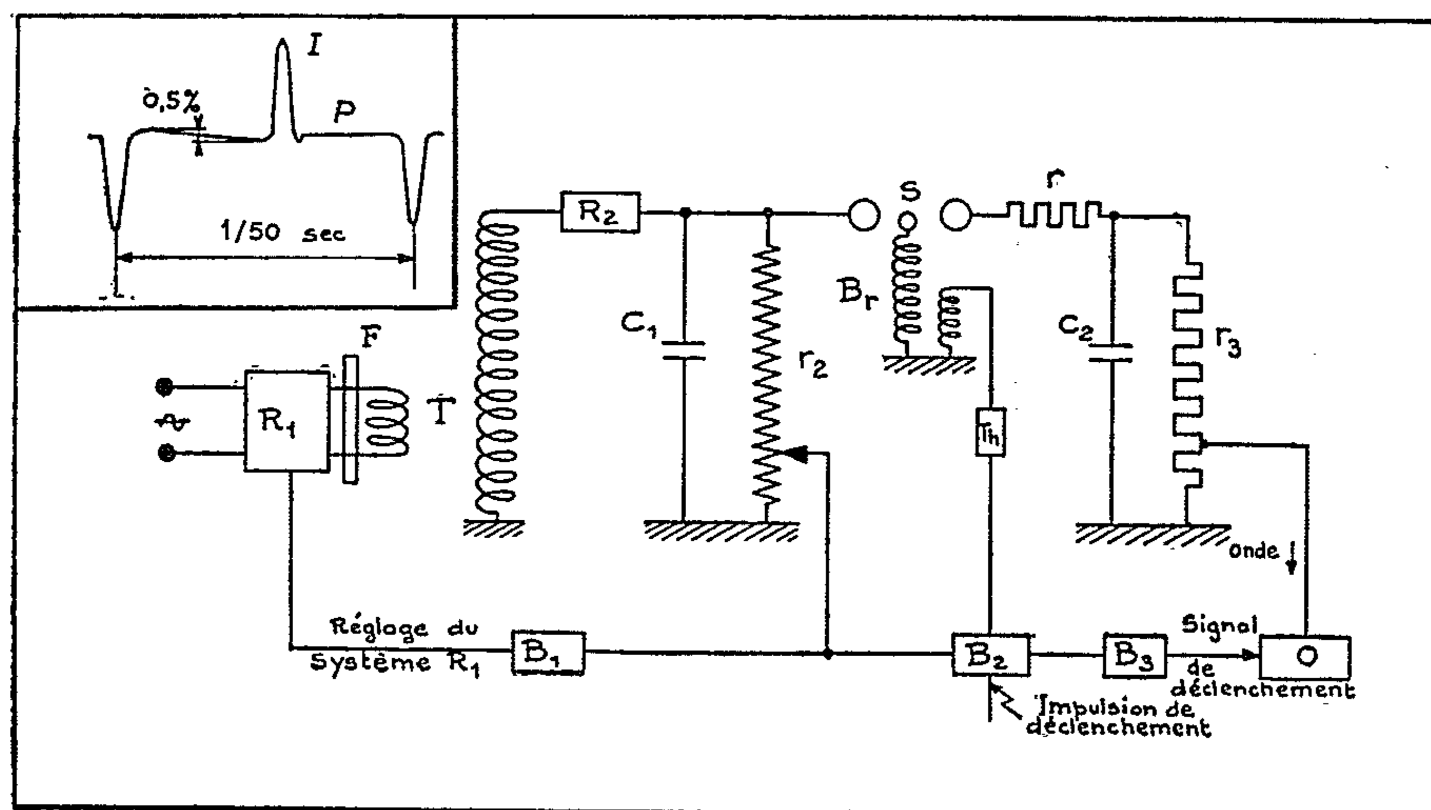
s'effectue généralement de lui-même dès que la tension aux bornes du spintermètre principal atteint la valeur de la tension disruptive correspondant à la distance entre les boules. Le signal assurant la mise en service de l'oscillographe d'enregistrement et de mesure est de son côté transmis par une antenne, située au voisinage du générateur, tandis qu'un câble retardateur de liaison permet, de son côté, d'avoir l'assurance que l'onde de choc sera bien enregistrée.

Il semble intéressant, aussi bien pour les études de laboratoire que pour les applications industrielles de pouvoir, à volonté, commander le fonctionnement d'un générateur d'ondes de choc.

Pour *asservir* le fonctionnement d'un tel appareil, nous avons adopté la solution qui consiste à placer entre les sphères du spintermètre principal, une boule supplémentaire dite boule de commande et qui reçoit à l'instant voulu, une impulsion haute tension.

La corrélation entre les mises en service du générateur et de l'oscillographe est assurée, de son côté, par un système de bascules électroniques.

Le schéma général du montage que nous avons réalisé est représenté sur la figure ci-dessous.



Pour obtenir un fonctionnement *provoqué* du générateur, il est nécessaire, dès l'abord, d'assurer la stabilisation de la tension aux bornes du spintermètre avant le déclenchement.

Celle-ci a été obtenue par le procédé suivant :

Un système de redressement R_1 constitué par un jeu de thyratrons à grille commandée par un pont déphaseur, est inséré entre le réseau et le primaire basse tension du transformateur T. Le réglage du déphasage de la grille des thyratrons R_1 permet donc de modifier la valeur de la tension de charge de la capacité C_1. La stabilisation de la tension aux bornes du spintermètre S, c'est-à-dire, en définitive aux bornes de C_1 est obtenue par l'asservissement du

réglage de grille à la tension aux bornes de C_1 par une *chaîne de réaction* issue d'un diviseur de tension d'impédance très élevée r_2 et aboutissant par l'intermédiaire de la bascule B_1 et du pont déphaseur à la grille des thyratrons R_1.

Le redresseur R_2 joue simplement le rôle de résistance inverse élevée pour éviter la décharge de la capacité C_1 dans le secondaire haute tension du transformateur T.

Au moyen d'un filtre F à l'entrée du transformateur haute tension T, la tension obtenue aux bornes de C_1 prend la forme simple de paliers P stabilisés à moins de 0,5 % sur lesquels viennent se greffer des impulsions résiduelles I qui permettent à la fois le déclenchement des bascules B_1 et B_2 et la charge rapide de la capacité C_1.

De plus, la régulation de la tension n'intervenant que lorsque celle-ci atteint une valeur très voisine de celle choisie comme valeur de réglage, le condensateur C_1 se charge très rapidement et il est alors possible de travailler à cadence de chocs élevée. Dès que la stabilisation de la tension aux bornes de C_1 est assurée, la bascule B_2 asservie à cette tension, est libérée et l'envoi d'une impulsion à l'entrée de B_2 permet d'une part d'obtenir le fonctionnement du générateur par l'envoi d'une impulsion haute tension sur la boule de commande et d'autre part, d'assurer, en avance sur ce signal l'envoi d'une brève impulsion de durée voisine de 5 μs sur le dispositif de mise en service de l'oscillographe de mesure par l'intermédiaire de la bascule B_3, l'instant de fonctionnement de cette dernière bascule pouvant être réglé par rapport à l'origine du choc. Le câble retardateur peut ainsi être supprimé.

Le système Th permettant par l'intermédiaire du transformateur Br de provoquer l'amorçage du générateur, est bloqué par les pointes I en sorte que la tension du choc correspondant aux paliers P est connue à 0,5 %, précision encore jamais atteinte avec les générateurs d'onde de choc à spintermètre par suite de la dispersion des tensions disruptives.

L'ensemble ainsi réalisé constitue une étude intéressante sur l'asservissement d'un générateur d'onde de choc et les résultats obtenus sur un appareil de 25 kV ont confirmé les possibilités et la précision de réglage du dispositif proposé.

OPTIQUE ÉLECTRONIQUE. — *Microscopie électronique par réflexion : éclairage rasant, observation sous un grand angle.* Note de MM. **Charles Fert**, **Bernard Marty** et **Robert Saporte**, présentée par M. Gaston Dupouy.

L'emploi d'un éclairage rasant et d'un grand angle d'observation (de l'ordre de 25°), en microscopie électronique par réflexion permet d'obtenir des images dont la résolution est aussi bonne que dans les conditions d'observation rasante, pour la même ouverture, tandis que la sensibilité au relief est meilleure.

La technique utilisée jusqu'à ce jour en microscopie électronique par

réflexion est celle proposée par B. von Borries [1] et reprise par différents chercheurs [2] : l'objet est éclairé et observé sous un angle rasant. L'éclairage donne une grande sensibilité au relief, mais l'observation sous un angle faible rend difficile l'interprétation des images.

Le moyen le plus direct pour obtenir une bonne représentation de la surface d'un objet opaque est l'observation sous un angle θ_2 plus grand (*fig.* 1).

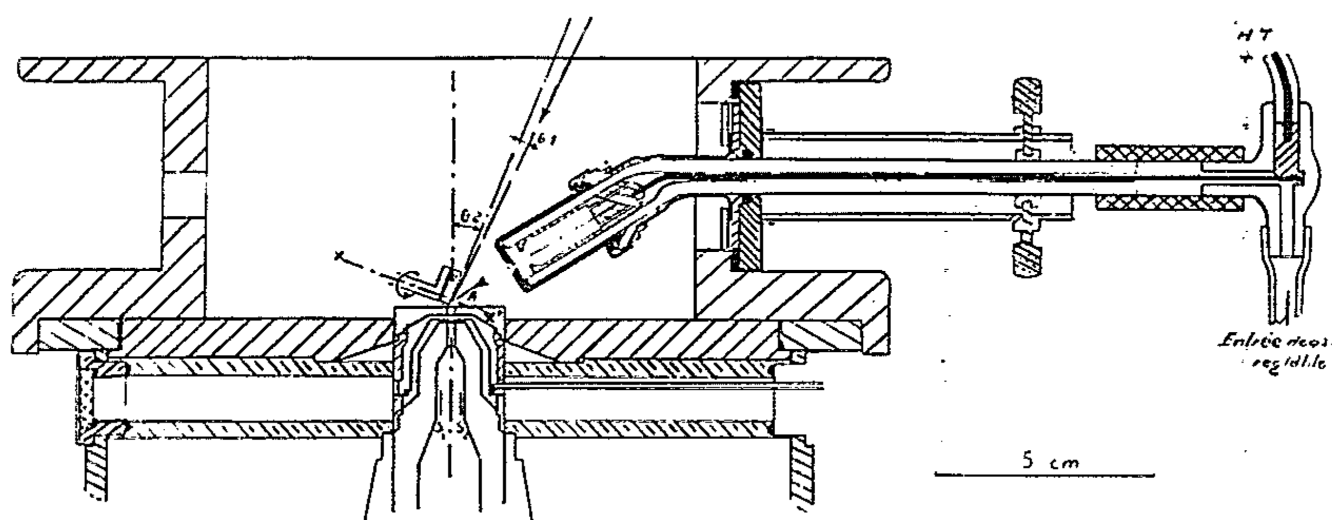


Fig. 1.

Les premières observations de Ruska [3] avec un canon à électrons dont l'axe formait un angle de 90° avec l'axe de l'objectif étaient peu encourageantes.

Cependant, au cours de nos essais de microscopie électronique par réflexion, nous avons constaté que, en augmentant l'angle d'observation θ_2, la finesse des images reste bonne même pour des valeurs déjà grandes de θ_2 (de l'ordre de 10 à 12°).

Cela nous a conduit à utiliser des inclinaisons plus grandes. Dans une première étape, une inclinaison du canon de 25° par rapport à l'axe de l'objectif a été utilisée. Pour $\theta_1 = 2°$ et $\theta_2 = 23°$, le rapport des grandissements caractéristiques est 2,5; l'interprétation des images est facile.

La résolution obtenue dans ces conditions est de 350 Å, tandis que la sensibilité au relief devient très grande (*fig.* 2 et 3). Avec un faisceau incident peu ouvert, un objet très faiblement corrodé, et une valeur faible de θ_1, on peut obtenir une limite de résolution pour le relief de l'objet de l'ordre de 20 Å. Il est essentiel de maintenir, pendant l'observation, le bombardement ionique de l'objet pour éviter sa contamination [4], celle-ci entraînant à la fois une diminution de l'éclairement de l'image et de sa finesse.

(1) *Z. Phys.*, 134, 1953, p. 156.

(2) *Voir* à ce sujet, par exemple : G. Dupouy et Ch. Fert, *C. R. du Congrès de Londres*, juillet 1954 (sous presse).

(3) E. Ruska et H. O. Müller, *Z. Phys.*, 116, 1940, p. 366.

(4) Ch. Fert, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 333.

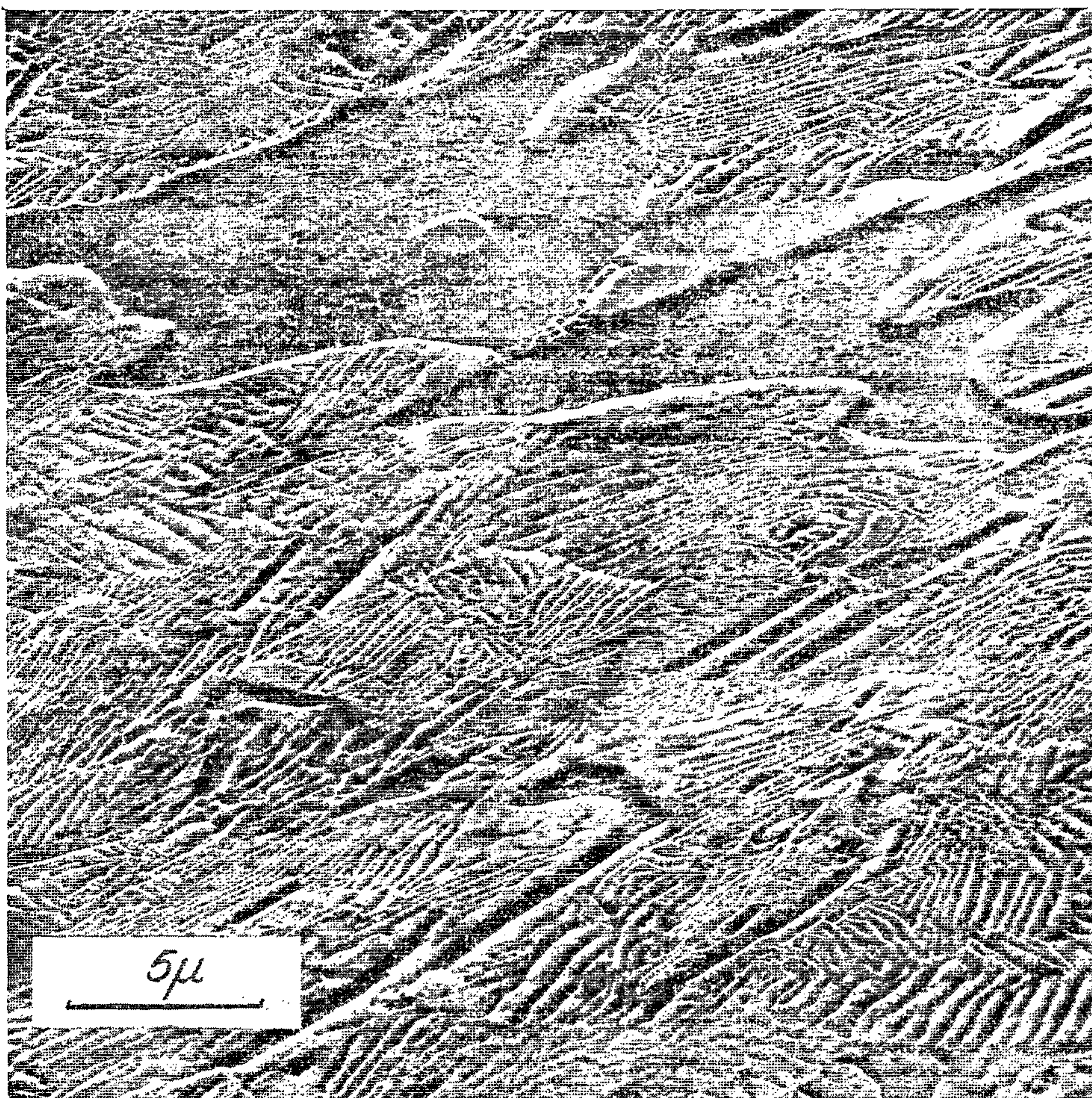


Fig. 2. — Fonte blanche, attaquée par pulvérisation cathodique.

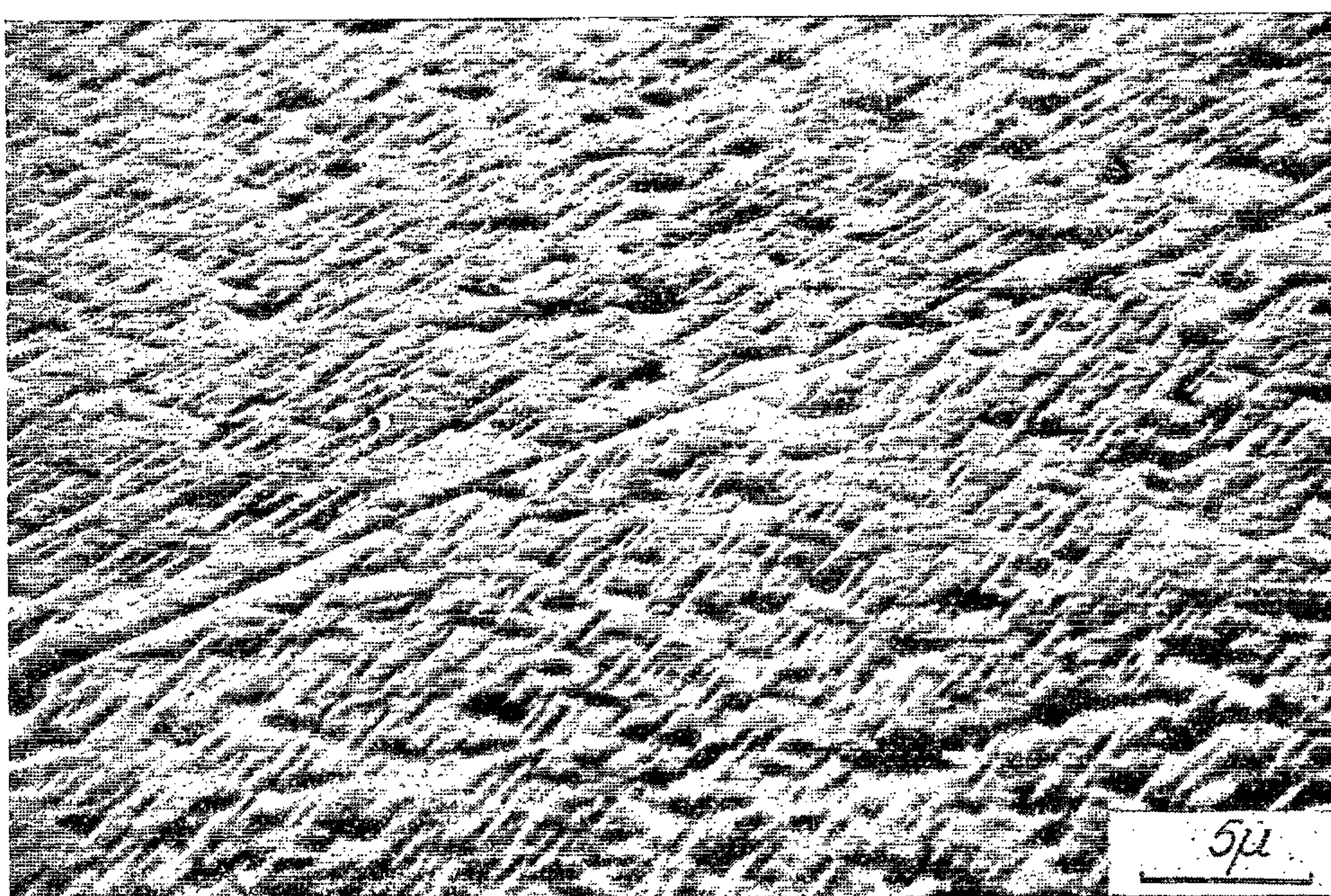


Fig. 3. — Alliage Al-Ag à 20% d'argent.

La figure 1, qui représente une coupe de l'objectif et du canon à ions, précise quelques données du montage expérimental.

Ces résultats sont susceptibles de donner à la microscopie électronique par réflexion un essor nouveau pour l'observation directe des échantillons opaques, et plus particulièrement des échantillons métallographiques.

POLARIMÉTRIE ULTRA-HERTZIENNE. — *Mesure directe de l'ellipticité de l'effet Cotton hertzien par la méthode du quart d'onde.* Note de MM. **Roger Servant**, **Pierre Loudette** et **André Charru**, présentée par M. Gaston Dupouy.

A la suite d'expériences réalisées dans la bande des 500 MHz, deux d'entre nous ([1]) avaient signalé l'effet observé en plaçant des hélices monospires dans l'axe d'un guide d'onde circulaire excité en mode TE_{11} par une antenne diamétrale : L'onde émergente est polarisée, mais les vibrations ont tourné d'un angle ρ par rapport à l'antenne. De plus, la courbe de variation de ρ en fonction de λ présente une déformation en S ou *anomalie* au passage par certaines longueurs d'onde propres λ_i. Enfin, dans ces régions il n'y a plus d'extinction complète : le rapport i/I des courants minimum et maximum débités par l'antenne analyseur (lors de chaque pointé) cesse d'être nul et passe par un maximum.

A ce phénomène qui présente une si grande analogie avec les anomalies rotatoires optiques, nous avions proposé de donner le nom d'*effet Cotton hertzien*. Nous remarquions ([2]) que cet effet semblait devoir s'observer toutes les fois qu'une dissymétrie était créée dans le guide. Ceci a été confirmé par l'un d'entre nous ([3]) qui a poursuivi cette étude dans la bande des 2 000 MHz.

Mais, restait à faire la preuve directe que le rapport i/I caractérisait bien, comme nous l'avions posé ([1]), une ellipticité et non une dépolarisation. L'un de nous ayant réalisé ([4]) un quart d'onde pour la bande des 3 000 MHz, il nous a paru intéressant de l'employer à cette démonstration. Nous avons utilisé pour cela le montage suivant :

Un guide d'onde circulaire, de 7 cm de diamètre, porte à l'une de ses extrémités une antenne accordable reliée à un klystron 9 cm, puis un atténuateur variable ([5]) et à son autre extrémité une sonde tournante analyseur et une terminaison adaptée. Au centre et dans l'axe, on place un ensemble dissymétrique constitué ici par deux tiges de cuivre (de 2 mm de diamètre), de longueurs 60 et 40 mm, enfoncées à angle droit, à 62 mm de distance, dans

---

([1]) R. Servant et P. Loudette, *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 46 et **233**, 1951, p. 1593.

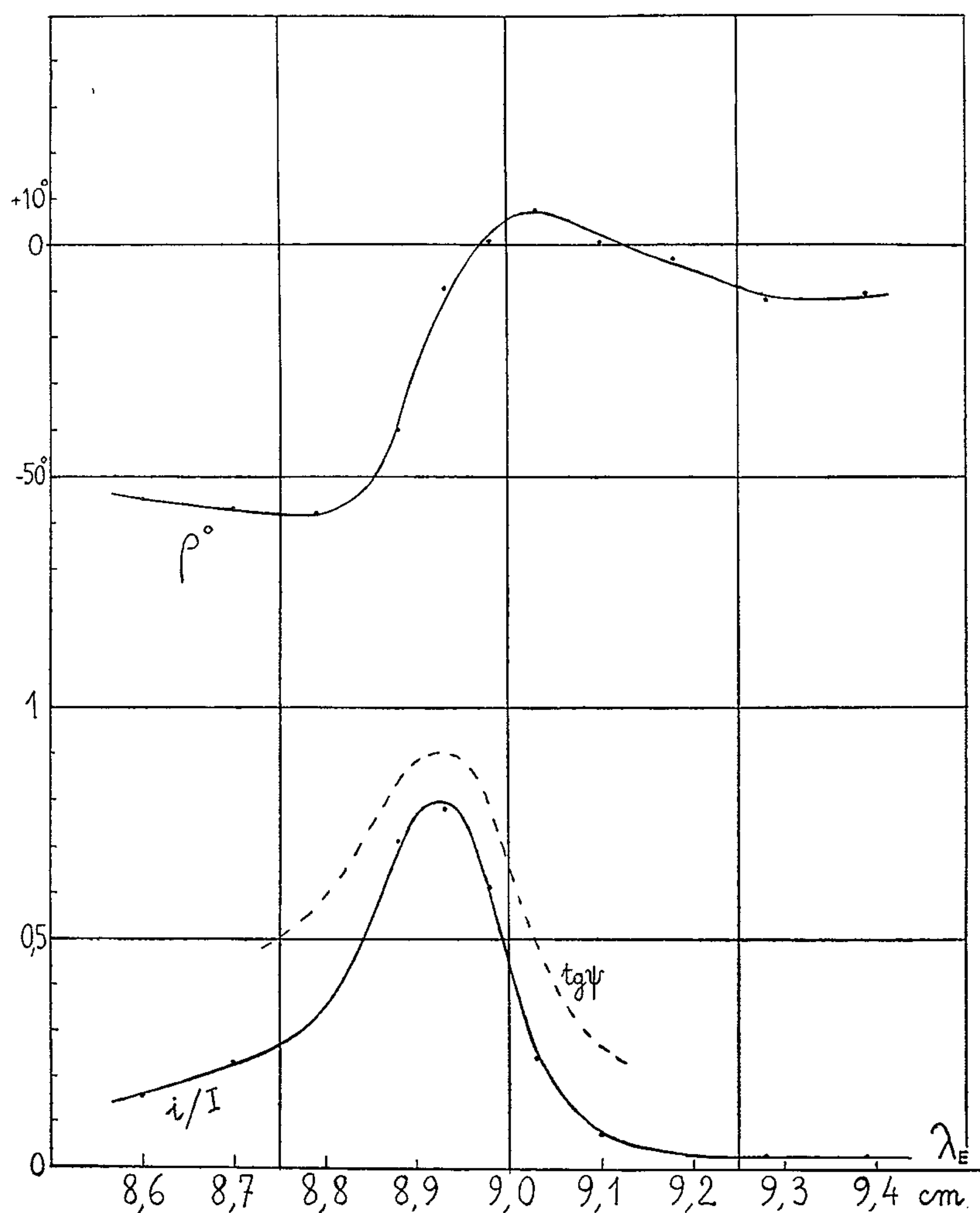
([2]) R. Servant et P. Loudette, *J. Phys. Rad.*, **14**, 1953, p. 79 S.

([3]) P. Loudette, *Comm. Soc. Franç. Phys.*, Section S.-O., 21 avril 1955.

([4]) A. Charru, *Comm. Soc. Franç. Phys.*, Section S. O., 21 avril 1955.

([5]) A. Charru, *Comm. Soc. Franç. Phys.*, Section S. O., 17 mars 1955.

une tige isolante axiale et inclinées respectivement de $+65$ et $+35°$ sur la direction du champ électrique de l'onde incidente. On fait varier la longueur d'onde du klystron et l'on mesure ρ et i/I. Les résultats obtenus permettent de tracer les courbes en trait plein de la figure, qui sont tout à fait caractéristiques des anomalies hertziennes.



D'autre part, pour chaque mesure nous avons utilisé aussi le quart d'onde, en le plaçant en avant de l'analyseur et en l'orientant de manière que l'une de ses lignes neutres soit dans la direction ρ. Nous avons vérifié que, dans tous les cas, il restitue un rectiligne. Il y a donc bien *ellipticité* de la vibration émergente reçue par lui.

De plus, en pointant le rectiligne obtenu à la sortie du quart d'onde et en mesurant son inclinaison ψ sur la direction ρ, on a un moyen d'évaluer l'ellipticité $\operatorname{tg}\psi$. Or, si la réponse du détecteur est quadratique, la courbe des $\sqrt{i/I}$

en fonction de λ, tracée en pointillés sur la figure 1, doit donner aussi les valeurs de l'ellipticité. Nous avons vérifié que les valeurs de $\text{tg}\psi$ obtenues par la méthode du quart d'onde se plaçaient bien sur cette courbe.

OPTIQUE. — *Coefficient de transmission au maximum d'un filtre interférentiel.* Note (*) de Mlle **Denise Lagarde** et M. **René Dupeyrat**, présentée par M. Jean Cabannes.

On s'est proposé de déterminer théoriquement les valeurs du coefficient de transmission au maximum d'un filtre symétrique déposé sur du verre. Cette valeur est indépendante du nombre de doubles couches et des indices de ces couches; elle s'exprime par la relation de Fresnel classique. Une amélioration par anti-reflets permet d'accroître cette transmission dans des proportions de l'ordre de 5 %.

En reprenant les notations de Dufour et Herpin [1], la matrice de propagation pour une double couche est

$$M = A\,1 + B\sigma_1 + C\sigma_2 + D\sigma_3 \qquad \text{avec} \quad A^2 - (B^2 + C^2 + D^2) = 1,$$

où

$$A = 1 - \frac{n_1 + n_2}{2n_1 n_2}\sin^2\varphi; \qquad B = i\frac{n_1 + n_2}{2n_1 n_2}(1 + n_1 n_2)\sin\varphi\cos\varphi;$$

$$C = \frac{n_1 + n_2}{2n_1 n_2}(n_1 n_2 - 1)\sin\varphi\cos\varphi; \qquad D = \frac{n_1^2 - n_2^2}{2n_1 n_2}\sin^2\varphi.$$

Pour un ensemble de q doubles couches, les coefficients deviennent

$$A_q = \cos q\theta \text{ ou } (-1)^q \text{ch}\,\chi q, \quad C_q = hC,$$
$$B_q = hB; \qquad D_q = hD,$$

en posant

$$A = \cos\theta \quad \text{ou} \quad -\text{ch}\,\chi:$$
$$h = \frac{\sin q\theta}{\sin\theta} \text{ ou } (-1)^{q+1}\frac{\text{sh}\,\chi q}{\text{sh}\,\chi}.$$

Pour un filtre symétrique formé de $(2q-1)$ couches $\lambda/4$, une couche $\lambda/2$, $(2q-1)$ couches $\lambda/4$, alternativement haut et bas indices, la matrice de propagation est le produit de deux matrices

$$(A_q I + B_q\sigma_i + C_q\sigma_2 + D_q\sigma_3)(A_q I + B_q\sigma_1 + C_q\sigma_2 - D_q\sigma_3).$$

Les nouveaux coefficients A_N, B_N, C_N, D_N, obtenus ont pour valeur

$$A_N = A_q^2 + B_q^2 + C_q^2 - D_q^2, \qquad C_N = 2(A_q C_q + iB_q D_q),$$
$$B_N = 2(A_q B_q - iD_q C_q), \qquad D_N = 0.$$

(*) Séance du 9 mai 1955.

(1) *Revue d'Optique*, 32, n° 6, 1953, p. 321. L'équation (65) doit être modifiée :

$$F = (-1)^q \text{ch}\,q\chi; \qquad G = (-1)^{q-1}\frac{\text{sh}\,q\chi}{\text{sh}\,\chi}.$$

La transmission est maximum pour $\varphi = \pi/2$. Dans ce cas,

$$A_N = A^2 - D^2 = 1 \qquad \text{et} \qquad B_N = C_N = D_N = 0,$$

il en résulte que

$$t = \frac{2n}{n_0 + n},$$

t ne dépend ni du nombre de couches, ni de la valeur des indices n_1 et n_2.

Pour calculer le coefficient de transmission *que l'on mesure*, il faut tenir compte du fait que l'ensemble des couches est déposé sur du verre qui a une face dans l'air.

Soit I_0 l'intensité de la lumière qui tombe sur la face verre, n l'indice du verre, n_0 celui de l'air. On a

$$n_0 I_0 = n\, I_t + n_0 I_r \quad \text{pour le dioptre air/verre,}$$
$$n\, I_t = n_0 I'_t + n\, I'_r \quad \text{pour le dioptre verre/diélectriques.}$$

Posons

$$T_0 = \frac{I_t}{I_0} = \frac{4 n_0 n}{(n_0 + n)^2}; \qquad T = \frac{I'_t}{I_t} = \frac{n_0}{n} t^2 = \frac{4 n_0 n}{(n_0 + n)^2},$$
$$\tau = T_0 T = \left[\frac{4 n_0 n}{(n_0 + n)^2}\right]^2,$$

τ, coefficient de transmission mesuré.

On voit que $\tau = T^2$; T, coefficient de Fresnel pour le dioptre air/verre. Dans ces conditions, comme Epstein([2]) l'a signalé, on peut avantageusement introduire une couche anti-reflet entre le verre et le filtre; il est évident qu'une couche anti-reflet entre l'air et le verre améliorera encore la transmission ([3]).

Dans le premier cas, la matrice de propagation du système est

$$M' = (\alpha I + \beta\sigma_1 + \gamma\sigma_2)(A_N I + B_N\sigma_1 + C_N\sigma_2 + D_N\sigma_3),$$

où α, β, γ sont les coefficients d'une matrice pour une couche simple anti-reflet. Pour $\varphi = \pi/2$ on a

$$\alpha = 0, \qquad \beta = i\frac{n_2^2 + 1}{2n_2}, \qquad \gamma = \frac{n_2^2 - 1}{2n_2};$$

d'où

$$A'_N = \alpha = 0, \qquad B'_N = \beta = i\frac{n_2^2 + 1}{2n_2}, \qquad C'_N = \gamma = \frac{n_2^2 - 1}{2n_2}, \qquad D'_N = 0,$$
$$t' = \frac{2n}{(n_0 n + 1)\beta - (n_0 n - 1)\gamma};$$

τ devient

$$\tau' = T' T_0 = \frac{4 n_0 n}{(n_0 + n)^2} \frac{n_0}{n} t'^2.$$

([2]) *J. Opt. Soc. Amer.*, **42**, n° **11**, 1952, p. 805.

([3]) On peut aussi choisir un verre d'indice convenable.

Pour $n_0 = 1$, $n = 1,5$ $n_2 = 1,38$ ([4]), $\tau = 0,92$, $\tau' = 0,946$.

Dans le deuxième cas, l'anti-reflet sur la face d'entrée permet de porter à la valeur

$$\tau'' = T'T'_0.$$

Nous examinerons dans une publication suivante, l'application de ce calcul aux miroirs et aux polyétalons contractés.

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *La vibration de valence* νC=O *des cétones à l'état liquide*. Note de Mlle **Marie-Louise Josien** et MM. **Jean Lascombe**, **Jean Lecomte** et **Jean-Paul Mathieu**, présentée par M. Jean Cabannes.

On sait que les fréquences de vibrations moléculaires peuvent être déterminées, soit par spectroscopie Raman, soit par spectroscopie infrarouge. Au cours de ces dernières années, la coïncidence des valeurs mesurées par absorption et par diffusion s'est manifestée de plus en plus, grâce sans doute aux progrès de ces techniques. Cependant, en ce qui concerne le vibrateur C=O, on a cru relever des différences systématiques entre les résultats Raman et les résultats infrarouges ([1]), ([2]). Cette observation a conduit à l'hypothèse d'un couplage des molécules par les C=O, la fréquence Raman, plus basse, étant due à la vibration symétrique, la fréquence infrarouge à la vibration antisymétrique ([1]).

Tout récemment, une étude de l'acétophénone, faite par deux d'entre nous, a montré que la fréquence νC=O infrarouge était identique à la moyenne des valeurs trouvées pour cette même fréquence par spectroscopie Raman ([3]). Par contre, une étude similaire faite sur l'acétone avait conduit à conserver l'hypothèse d'un couplage électrostatique pour cette molécule ([4]).

Cette Note contient, dans le tableau suivant, les premiers résultats obtenus dans une étude spectroscopique, par absorption et par diffusion, de cétones aliphatiques. Les spectres infrarouges ont été enregistrés à la Faculté des Sciences de Bordeaux sur un spectromètre Perkin-Elmer modèle 12 C, armé d'un prisme de fluorure de calcium, et les spectres Raman à la Sorbonne sur un spectrographe photographique muni de trois prismes de verre et donnant une dispersion de 8 Å/mm dans le bleu.

([4]) L'indice pris ici est celui du matériau massif; des mesures en cours nous permettront de donner la valeur réelle dans des publications ultérieures. Ici, une petite erreur sur l'indice de la cryolithe n'affecte pas sensiblement la transmission.

([1]) Lecomte, Gray et Taboury, *Bull. Soc. Chim.*, 14, 1947, p. 774.
([2]) Taboury et Queuille, *Bull. Soc. Chim.*, 14, 1947, p. 773.
([3]) Josien et Lascombe, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 231.
([4]) Josien et Lascombe, *J. Chim. Phys.*, 52, 1955, p. 162.

Une comparaison très soignée des spectrogrammes et des clichés permet d'affirmer que les erreurs expérimentales sont inférieures à 2 cm^{-1}.

Composés.	Fréquences Raman (cm^{-1}).	Fréquences infrarouges (cm^{-1}).
Acétone liquide	1712	1715
Diéthylcétone	1713	1716
Dipropylcétone	1712	1715
Méthyléthylcétone	1715	1716
Méthylpropylcétone	1714	1716
Méthylisobutylcétone	1714	1716
Méthylhexylcétone	1716	1717
Méthylnonylcétone	1716	1717

La comparaison des résultats montre que les écarts entre les fréquences Raman et les fréquences infrarouges ne dépassent pas 3 cm^{-1}. L'hypothèse d'un couplage des molécules cétoniques par le carbonyle ne semble donc pouvoir être retenue pour aucun de ces corps, l'acétone ne faisant pas exception.

D'autre part, l'étude des fréquences de déformation dans le plan et hors du plan, du vibrateur C=O, à 400 et 500 cm^{-1}, étude dont le détail sera publié ultérieurement, ne révèle rien qui soit en faveur d'une telle association.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Effet isotopique dans le trichlorofluorométhane*. Note de M. **Armand Hadni**, présentée par M. Jean Cabannes.

La branche Q de la bande de vibration de valence C—Cl située à 535,9 cm^{-1} est formée de trois raies équidistantes de 2,2 cm^{-1} que l'on attribue aux trois dérivés isotopiques $CFCl_3^{35}$; $CFCl_2^{35}Cl^{37}$ et $CFCl^{35}Cl_2^{37}$. Le calcul donne une variation de fréquence du même ordre de grandeur. Sur le contour de la branche R existe probablement une bande faible due à la transition $\omega_1(a_1) - \omega_3(a_1) = 544,3$ cm^{-1}.

La vibration de valence symétrique ω_3(C—Cl) du trichlorofluorométhane, étudié à l'état gazeux par Plyler (1), donne un maximum d'absorption unique à 535 cm^{-1}.

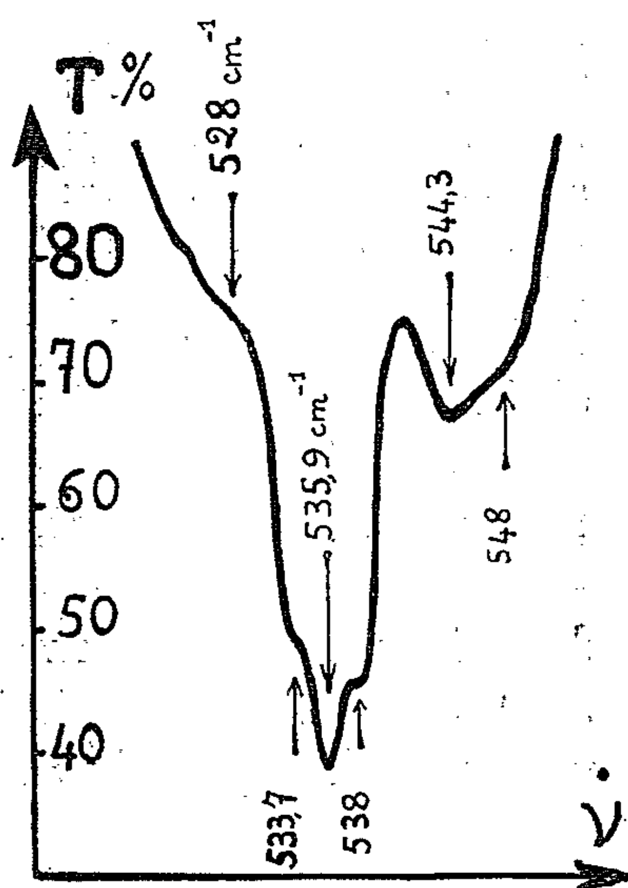
Avec notre spectromètre à réseau, dont la résolution est de l'ordre de 0,6 cm^{-1} dans cette région (2), la bande apparaît formée d'un triplet dont le centre, situé à 535,9 cm^{-1}, est séparé des deux autres composantes par 2,1 et 2,2 cm^{-1} (*fig.* 1). Nous avons attribué les raies à 538, 535,9 et 533,7 cm^{-1} aux trois dérivés

(1) E. K. Plyler et W. S. Benedict, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 47, 1951, p. 202; R. B. Bernstein, J. P. Zietlow et F. F. Cleveland, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 1778.

(2) A. Hadni, *Revue d'Optique*, 33, 1954, p. 576; *Thèse*, Paris, 1955.

isotopiques : $CFCl_3^{35}$; $CFCl_2^{35}Cl^{37}$ et $CFCl^{35}Cl_2^{37}$ qui entrent dans la composition du gaz dans les proportions respectives de 45,8, 40,8 et 12,1 %.

Le premier a la symétrie C_{3v}; les deux autres C_s; et, comme on pouvait s'y attendre ([3]), les intensités des raies ne varient pas simplement comme les proportions respectives des molécules isotopiques. Il semble que la dissymétrie apportée par l'atome isotopique augmente légèrement l'intensité de la vibration de valence.



1. Les trois raies observées étant très sensiblement équidistantes, on peut supposer que la raie due à $CFCl_3^{37}$, non observée par suite de sa faible concentration (1,3 %), se trouve à cette même distance du côté des basses fréquences soit à 531,6 cm⁻¹. La variation de fréquence, 1,2 %, peut d'autre part se calculer sans difficulté puisque les deux molécules appartiennent au même groupe de symétrie. En considérant la perturbation qu'apporte le changement des masses à l'énergie cinétique, on montre qu'en première approximation ([4])

$$\frac{\Delta\omega_k}{\omega_k} = -\frac{1}{2}\sum_i \frac{\Delta m_i}{m_i}\eta_i^k;$$

η_i^k étant la fraction de l'énergie cinétique totale apportée par l'atome i dans la vibration normale k considérée, soit $\eta_i^k = m_i l_{ik}^2/1$ si les coordonnées l_{ik} sont normalisées, c'est-à-dire $\sum_i m_i l_i^2 = 1$.

En supposant que le groupe C-F vibre en bloc et en prenant $\widehat{ClCF} = 109°28'$,

([3]) C. K. Wu et G. B. B. M. Sutherland, *J. Chem. Phys.*, 6, 1938, p. 114.
([4]) F. Halverson, *Rev. Mod. Phys.*, 19, 1947, p. 87.

on trouve alors $\eta_{\mathrm{Cl}}^{\omega_3} \simeq 24\,\%$, soit $\Delta\omega_3/\omega_3 = 2\,\%$. L'effet isotopique calculé est du même ordre de grandeur que celui qui s'observe.

La règle du produit de Redlich et Teller, appliquée aux deux molécules $CFCl_3^{35}$ et $CFCl_3^{37}$, s'écrit (⁵)

$$\frac{\omega'_1}{\omega_1}\,\frac{\omega'_3}{\omega_3}\,\frac{\omega'_4}{\omega_4} = \frac{m}{m'}\sqrt{\frac{M'}{M}},$$

en désignant (1) par $\omega_1(\nu\text{C-F})$, $\omega_3(\nu\text{C-Cl})$, $\omega_4(\delta\text{C-Cl})$ les trois fréquences de symétrie A_1 et par m et M les masses de chlore et de la molécule totale. En supposant l'effet suffisamment petit, on en déduit

$$\frac{\Delta\omega_1}{\omega_1} + \frac{\Delta\omega_3}{\omega_3} + \frac{\Delta\omega_4}{\omega_4} \simeq \frac{3}{2}\frac{\Delta m}{M} - \frac{\Delta m}{m} \simeq 3,5\,\%.$$

La règle ne permet donc d'atteindre que la somme des variations relatives de fréquence pour les trois vibrations du type A_1.

2. Pour $CFCl_2^{35}Cl^{37}$ qui ne contient qu'un seul Cl^{37}, on peut supposer que l'effet est réduit au 1/3 de celui calculé pour $CFCl_3^{37}$, soit environ 1,2 %. L'interprétation du spectre que nous avons obtenu donne $\Delta\omega_3 = 2,1\ \mathrm{cm}^{-1}$, soit $\Delta\omega_3/\omega_3 = 4\,‰$. D'où il résulte que $(\Delta\omega_1/\omega_1) + (\Delta\omega_4/\omega_4) = 8\,‰$. Le premier terme est probablement très faible et la variation relative de fréquence calculée doit être presque entièrement reportée sur ω_4 que Plyler a situé vers 350 cm⁻¹. La bande est malheureusement trop peu intense pour que nous puissions actuellement l'observer dans le spectre du gaz.

L'intensité relative de la branche Q étudiée et l'écartement (16,3 cm⁻¹) des branches P et R que l'on peut situer à 528 et 544,3 cm⁻¹, s'accordent bien avec le calcul (40 % ; 17 cm⁻¹) utilisant les moments d'inertie ($I_s = 500$; $I_p = 350 \cdot 10^{-40}\,\mathrm{g\cdot cm^2}$) déduits des données de la diffraction électronique (¹). La dissymétrie des branches P et R (*fig.* 1) fait supposer une bande faible vers 544,3 cm⁻¹, qui s'interpréterait comme bande de différence de symétrie A_1 : $\nu_1(a_1) - \nu_3(a_1) = 1085 - 538 = 547\ \mathrm{cm}^{-1}$. L'écart (2,7 cm⁻¹) est inférieur à la somme des erreurs absolues.

PHYSIQUE CRISTALLINE. — *Étude de la diffusion de la lumière par le phosphate monoammonique*. Note de Mlle **Lucienne Taurel** et M. **Jean Chapelle**, présentée par M. Jean Cabannes.

Nous avons utilisé le montage décrit dans une Note précédente (¹) relative au quartz. Nous rappelons que le phosphate monoammonique possède un axe

(⁵) G. Herzberg, *Infrared and Raman Spectra of polyatomic molecules*, p. 235.

(¹) L. Taurel et J. Chapelle, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1510.

quaternaire (OZ) et deux axes binaires perpendiculaires (OX et OY). Les coupes suivantes ont été étudiées :

Z (0°) : Incident suivant OX, diffusé suivant OY.

Z (45°) : Incident et diffusé perpendiculaires à OZ, à 45° de OX et OY.

X (0°) : Incident suivant OZ, diffusé suivant OX.

Pour les deux premières coupes, nous avons travaillé en lumière incidente polarisée; pour la troisième uniquement en lumière incidente naturelle, afin de ne pas être gênés par le pouvoir rotatoire du cristal.

Après un certain nombre de cycles, on constate que les flux diffusés varient linéairement en fonction de la température.

Dans la mesure où la structure réelle du cristal reste constante, il est possible de déterminer le flux lumineux diffusé par les ondes d'agitation thermique à 20° C. Ce sont ces résultats que nous indiquons dans le tableau I, en utilisant les notations indiquées en [1]. Ces résultats sont ajustés de manière à ce que lorsqu'on substitue du benzène au phosphate monoammonique, le flux lumineux total diffusé en lumière incidente naturelle soit égal à 100.

Tableau I. — *Résultats expérimentaux.*

Coupe.	(II).	(I*i*).	(*i*I).	(*ii*).	(II) + (*i*I).	(*ii* + I*i*).
Z (0°)....	0,54±0,2	0,15±0,08	0,15±0,08	0,06±0,03	0,69±0,28	0,21±0,11
	–	–	–	–	0,61±0,2	0,15±0,07
Z (45°)...	0,36±0,1	0,15±0,1	0,15±0,1	Non mesurable	0,51±0,2	0,23±0,14
X (0°)....	–	–	–	–	0,59±0,3	0,21±0,15
					0,7 ±0,3	0,4 ±0,15

Les résultats obtenus manquent de précision car il ne nous a été possible que de travailler dans l'intervalle 20°-70° C.

Nous avons essayé de comparer les résultats obtenus aux valeurs théoriques que fournit la théorie continue [2]. Les constantes élastooptiques du phosphate monoammonique ne sont malheureusement pas toutes connues; nous indiquons dans le tableau II pour les coupes Z (0°) et Z (45°) les valeurs auxquelles conduisent les résultats de Deviot [3] et ceux de Carpenter [4], et un facteur de Rayleigh du benzène $R_B = 26 \cdot 10^{-6}$ à 18°.

Tableau II. — *Valeurs théoriques.*

Coupe.	(II).	(I*i*).	(*i*I).	(*ii*).
Z (0°)..............	12,8 p_{31}^2	0,076	0,080	0,077
Z (45°).............	8,35 p_{31}^2	0,076	0,080	0,046

[2] J. Barriol, J. Chapelle et L. Taurel, *J. Chim. Phys.*, 51, nos 7-8, 1954.

[3] B. Deviot, *J. Phys. Rad.*, 16, 1955, p. 162.

[4] Carpenter, *Thèse*, Harvard, 1951.

On retrouve bien l'ordre de grandeur des composantes (Ii), (iI), (ii), ainsi que le rapport entre les intensités (II) diffusées par les coupes Z (0°) et Z (45°). Il semble bien que dans ces deux cas on ait affaire à de la diffusion moléculaire. On trouve alors

$$p_{31} = \pm (0,21 \pm 0,04).$$

Lorsqu'on utilise ce résultat pour calculer théoriquement le flux (II) + (iI) diffusé pour la coupe X (0°) on obtient alors une valeur 10 à 20 fois plus forte que le résultat expérimental. Deux hypothèses peuvent être faites pour interpréter cette anomalie :

1° Variation réversible de la structure réelle du cristal en fonction de la température.

2° Désordre des liaisons hydrogène qui peut être une cause supplémentaire de diffusion dépendant de la température.

Des expériences sur des cristaux ayant poussé dans des conditions différentes sont en cours afin d'essayer de lever l'indétermination.

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Luminescence de cristaux aux basses températures. VII. Transition* T → S *du benzène*. Note (*) de M. **Paul Pesteil** et Mme **Louise Pesteil**, présentée par M. Jean Cabannes.

Étude, à 20° K, de la transition T → S du benzène pur. Une partie notable située du côté ultraviolet manque dans le spectre obtenu; on explique ce fait par un décalage considérable de la courbe d'énergie potentielle de l'état excité par rapport à la courbe correspondante de l'état normal. Intervention de combinaisons de vibrations de symétrie résultante E_g^+.

Après le spectre T → S de l'hexachlorobenzène [1], nous publions dans la présente Note les résultats relatifs au benzène.

Plusieurs auteurs ont déjà étudié la transition T → S du benzène, en particulier Dikun et Shull [2] qui ont publié, à peu près en même temps, leurs résultats obtenus sur des solutions vitreuses à 90° K; ils concluent que le niveau ${}^1B_{1u}$ perturbe le niveau ${}^3B_{2u}$ et lui impose sa symétrie, comme dans le cas des molécules diatomiques pour lesquelles les états ${}^1\Sigma^-$ perturbent les états ${}^3\Sigma^+$. Mais les spectres obtenus dans ces conditions sont formés de bandes trop larges (200 cm^{-1} environ) pour permettre une analyse vibrationnelle valable. Nous avons repris leurs mesures à 20° K en utilisant, non des solutions vitreuses dont les spectres ne se résolvent pas convenablement mais des substances cristallisées pures. On peut voir sur le cliché ci-après que les bandes ont une

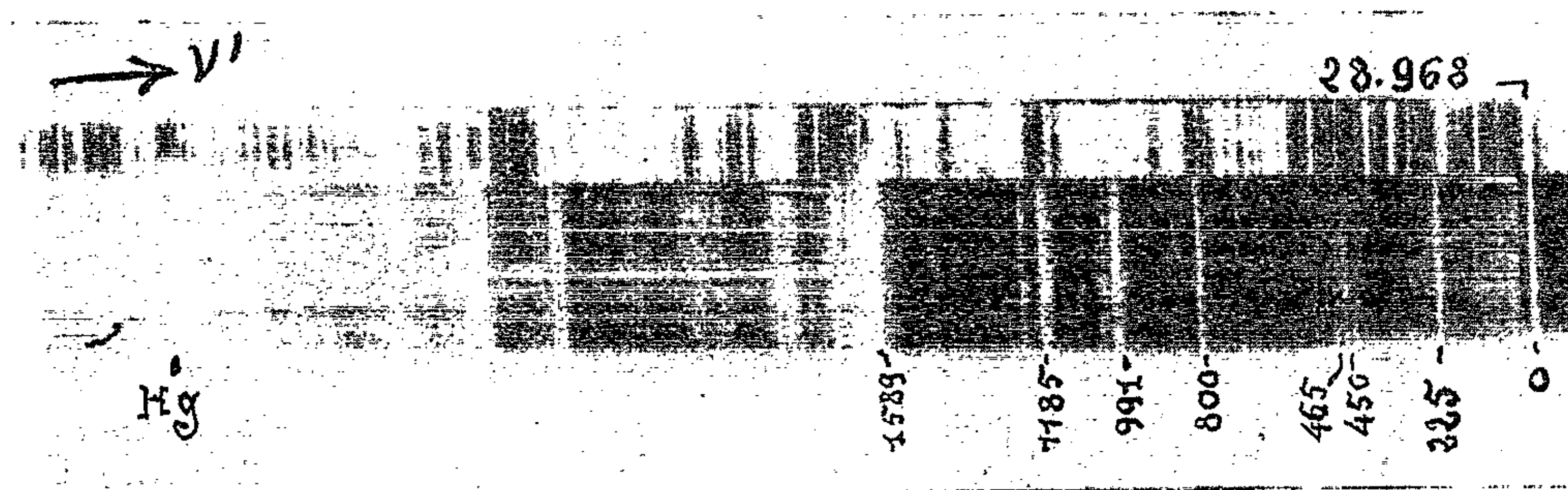
(*) Séance du 9 mai 1955.

(1) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 960.

(2) Dikun, *J. Exper. Teor. Phys.*, 19, 1949, p. 1000; Shull, *J. Chem. Phys.*, 17, 1949, p. 295.

finesse comparable à celle des bandes de diffusion Raman, ce qui permet une détermination précise de leur position.

La première bande est située à 28 968 cm^{-1}; elle est suivie, du côté des basses fréquences, de bandes également fines qui en sont distantes de 225, 450, 469, ... cm^{-1}. Ces fréquences ne correspondent à aucune



vibration interne ou externe du benzène; la fréquence 225 cm^{-1} en particulier, est trop basse pour être une vibration interne (la vibration interne de plus basse fréquence est la vibration 404 cm^{-1}) et trop élevée pour être une vibration externe (la vibration externe la plus élevée trouvée par Frühling (3) est voisine de 105 cm^{-1} à 300° K et il est impossible qu'elle s'élève jusqu'à 225 cm^{-1} à 20° K). 225 cm^{-1} pourrait aussi représenter la différence de deux bandes $1' \rightarrow 1''$ et $0' \rightarrow 0''$, mais nous éliminerons cette hypothèse parcequ'il est très improbable qu'à 20° K et avec une durée de vie de l'ordre de la seconde (4) des électrons puissent partir d'un niveau $1'$.

Il nous a fallu rechercher la transition électronique pure bien plus loin vers l'ultraviolet et, après de nombreux essais de combinaisons de vibrations, nous l'avons fixée à 30 574 cm^{-1}. L'analyse des premières bandes qui en résulte est résumée dans le tableau ci-dessous; la symétrie de la résultante vibrationnelle est toujours E_g^+. Il est impossible d'en tirer des conclusions sur la symétrie du niveau électronique supérieur, car le produit de E_g^+ par un quelconque des trois niveaux T proposés par les théories qui sont : (B_{1u}, B_{2u} et E_u^-) donne des transitions du même type, de symétrie E_u^-.

La disparition du spectre sur une distance de 1 600 cm^{-1} peut paraître anormale; il est probable que cela est dû au décalage considérable de la courbe de potentiel du niveau supérieur vers les abscisses croissantes par rapport à la courbe inférieure (5), d'ailleurs, nous avons nous-même déjà observé un

(3) *Ann. Phys.*, 6, 1951, p. 401.

(4) H. GILMORE, G. E. GIBSON et D. S. MC CLURE, *J. Chem. Phys.*, 20, 1952, p. 829.

(5) M. KASHA, *Chem. Rev.*, 41, 1947, p. 401.

phénomène analogue dans le cas des transitions T→S des cétones aromatiques ([6]).

ν'.	Δν'.	Int.	Attrib.	ν'.	Δν'.	Int.	Attrib.
30 574...	0	–	Transition électronique	27 884...	2 690	m	1 037 + 1648
28 968...	1 606	TF	1 606	27 802...	2 772	mF	608 + 992 + 1 178
28 743...	1 833	F	985 — 849	27 783...	2 791	F	1 606 + 1 178
28 518...	2 056	m	1 010 + 1 037	27 739...	2 835	F	849 + 970 + 1 010
28 503...	2 071	mf	1 037 + 1 037	27 571...	3 003	mF	608 × 3 + 1 178
28 349...	2 225	mf	1 606 + 608	27 525...	3 049	mtl	992 + 1 010 + 1 037
28 267...	2 307	m	608 + 703 + 985	27 379...	3 195	TTF	1 606 + 1 585 (*)
28 168...	2 406	TF	800 + 1 606	27 358...	3 216	TTF	1 606 + 1 606 (*)
27 977...	2 597	TF	1 110 + 1 485 (*)	27 282...	3 292	mF	608 + 1 037 + 1 648
27 964...	2 610	TF	992 + 1 606 (*)	27 164...	3 410	mF	608 × 3 + 1 585
27 945...	2 629	m	1 833 + 800	26 383...	4 191	TTF	2 597 + 1 606 (*)
27 924...	2 650	mf	1 037 + 1 010 + 608	26 355...	4 219	F	2 611 + 1 606 (*)

(*) Résonance de Fermi ?

Indiquons enfin que le benzène utilisé, préparé par M. Hoch à partir d'acide benzoïque, était absolument pur et qu'il n'était pas luminescent, dans les mêmes conditions expérimentales, à 90°K.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Le comportement diélectrique à la longueur d'onde de* 1,25 cm *de six alcools primaires normaux entre* — 60 et + 60°C. Note de M. **Claude Brot**, présentée par M. Jean Cabannes.

L'existence d'une deuxième bande de dispersion diélectrique dans les alcools, aux longueurs d'onde centimétriques, a été signalée en premier lieu par Girard et Abadie ([1]), ([2]) et étudiée depuis par différents auteurs ([3]), ([4]), ([5]), ([6]). Nous présentons ici une série de mesures, à $\lambda = 1,25$ cm entre — 60 et + 60°, de la constante diélectrique complexe du *n*-hexanol-1, du *n*-heptanol-1, du *n*-octanol-1, du *n*-nonanol-1, du *n*-décanol-1 et du *n*-dodécanol-1.

Pour l'état liquide, notre méthode de mesure a été exposée dans une Note précédente ([7]). Pour que les approximations qu'implique la méthode restent légitimes, nous avons utilisé des longueurs de diélectrique $d = n(\lambda_d/2)$ et

---

([6]) *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 1789; **239**, 1954, p. 255.

([1]) *Le Spectre hertzien des molécules polaires*, 12 novembre 1943.

([2]) Girard et Abadie, *J. Chim. Phys.*, **44**, 1947, p. 294.

([3]) M. Bruma, *Thèse*, Paris, 1952.

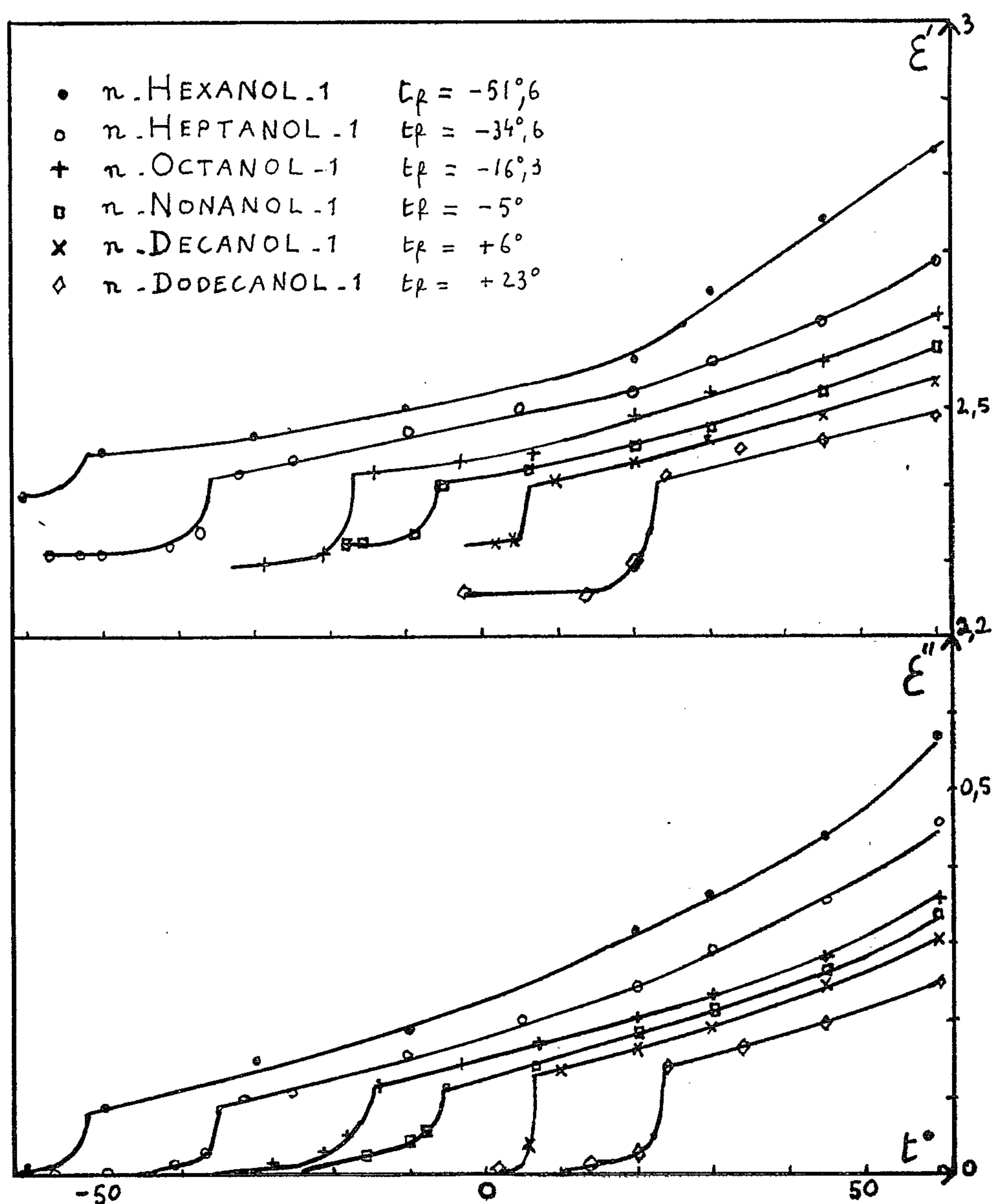
([4]) A. Lebrun, *Thèse*, Paris, 1953 (*Annales de Physique*, **10**, 1955, p. 16).

([5]) Brot, Magat, Reinisch, *Kolloid Zeitschrift. Marburger Diskussionstagung*, **134**, 1953. (*Voir* bibliographie annexée).

([6]) C. Brot, *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 160.

([7]) C. Brot, *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 612.

$d' = (2k+1)(\lambda_d/4)$ telles que n et k soient suffisamment petits. Nous avons d'ailleurs contrôlé la validité des approximations faites en prenant, pour chaque mesure, quelques valeurs différentes pour n et k. Pour l'état solide, nous avons eu recours à une mesure de la phase électrique devant l'échantillon.



Les longueurs de diélectrique étaient mesurées au 1/100ᵉ de millimètre, et le taux d'onde stationnaire était obtenu à l'aide d'un mesureur à chariot dont la position était également repérée au 1/100ᵉ de millimètre près. La température de la cellule de mesure était réglée par un thermostat à circulation de

liquide. Les échantillons employés étaient des produits commerciaux purifiés par dessiccation préalable et distillation sur une faible quantité de sodium.

Les résultats font apparaître que :

1° Dans le solide ε' a une valeur comprise entre 2,25 et 2,40, comme aux fréquences inférieures, tandis que ε'' est nul.

2° A quelques degrés au-dessous du point de fusion, ε' commence à croître légèrement, tandis que de très faibles pertes apparaissent.

3° Au point de fusion apparaît une nette discontinuité de ε^* : des pertes assez grandes apparaissent, tandis que ε' s'accroît brusquement.

Les courbes obtenues ont donc la même allure que celles obtenues à des longueurs d'onde plus grandes ([5]), ([6]). Cependant l'importance relativement grande des pertes à 1,25 cm montre que la dispersion étudiée n'est pas un domaine Debye simple, et suggère l'existence d'un troisième domaine de dispersion, ou d'une distribution particulière des temps de relaxation. L'existence d'un tel troisième domaine de dispersion dans le cas du *n*-propanol-1 surfondu a d'ailleurs été mise en évidence par Cole et Davidson ([8]).

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Extraction du complexe* $Ti(SCN)_4$ *par la méthylisobutylcétone. Nature des ions titaniques en solution acide.* Note de Mme **Denise Delafosse**, transmise par M. Louis Hackspill.

Après l'étude du complexe $TiOHSCN^{2+}$ absorbant dans l'ultraviolet, qui a fait l'objet d'une publication antérieure ([1]), nous avons cherché à définir la constitution des complexes jaunes formés par le titane et le thiocyanate en solutions concentrées et en milieu acide.

Ces composés n'ont pu être étudiés en phase aqueuse par spectrophotométrie. Ils sont en effet très peu stables et n'existent qu'en présence d'une concentration élevée d'ions thiocyanates. Cette concentration ne peut être atteinte expérimentalement car le titane (IV) catalyse la décomposition des ions thiocyanates en solution acide.

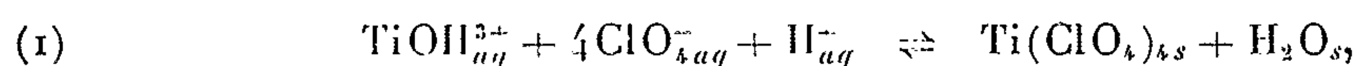
Nous avons étudié l'extraction des complexes jaunes, par la méthylisobutylcétone, choisie pour sa faible constante diélectrique. Les résultats relatifs à l'extraction des acides perchlorique et thiocyanique obtenus par S. Tribalat ([2]), indiquent que les composés extraits ne sont pratiquement pas ionisés. Aux concentrations utilisées, l'équilibre d'extraction s'écrit $A^-_{aq} + H^+_{aq} \rightleftharpoons AH_s$. Il était nécessaire au préalable de savoir s'il existe du titane (IV) libre dans le solvant, et sous quelle forme. Pour cela nous avons étudié l'extraction des solutions perchloriques de titane (IV), en faisant varier successivement les

(8) R. H. Cole et D. W. Davidson, *J. Chem. Phys.*, 20, 1952, p. 1389.

(1) D. Delafosse, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2313.

(2) S. Tribalat, *Ann. Chim.*, 12e série, 8, 1953, p. 644-645.

concentrations des ions intervenant dans l'équilibre. Les résultats obtenus nous permettent d'écrire



$$(1)\qquad TiOH_{aq}^{3+} + 4ClO_{4\,aq}^{-} + H_{aq}^{+} \rightleftharpoons Ti(ClO_4)_{4s} + H_2O_s,$$

la constante $K_1 = [TiOH_{aq}^{3+})(ClO_{4\,aq}^{-})^4(H_{aq}^{+})/[Ti(ClO_4)_{4s}]]$ a pu être calculée directement : le titane était dosé dans les deux phases par mesures de la densité optique du complexe titane-eau oxygénée et la connaissance de l'équilibre d'extraction de l'acide perchlorique nous permettait d'atteindre $ClO_{4\,aq}^{-}$ et H_{aq}^{+}, ces deux réactifs étant en grand excès par rapport au titane (IV), $K_1 = 4{,}3\,.\,10^3$.

Dans l'équilibre (1) le titane (IV) figure à l'état d'ion $TiOH^{3+}$: des différentes formes que peut prendre l'ion titanique en milieu acide, c'est en effet la seule qui corresponde à nos résultats. R. L. Pecsok et E. F. Maverick ([3]) à la suite d'une étude polarographique des complexes titane-trilon β, ont mis en évidence l'ion TiO^{++}; dans un milieu un peu moins acide, nous avons montré, également par polarographie, que ces deux résultats ne se contredisent pas et que les deux formes $TiOH_3^+$ et TiO^{++} coexistent dans un certain domaine de pH. Au pH $< 0{,}3$, le titane serait sous la forme $TiOH_3^+$ et au pH $> 0{,}4$ à l'état d'ion TiO^{++}.

Après cette étude préliminaire il nous a été possible d'étudier l'équilibre d'extraction des complexes jaunes. Dans un grand domaine de concentration en ions titaniques et thiocyaniques il n'existe à l'équilibre qu'un seul complexe jaune dans le solvant. Dans ce même domaine le complexe jaune de titane (IV) n'existe plus dans la phase aqueuse après extraction, en effet la concentration des ions thiocyanés s'y trouve alors insuffisante pour stabiliser un tel composé. Nous avons suivi par l'étude des courbes de densité optique en fonction de la longueur d'onde, la variation du coefficient d'extraction du complexe jaune, en fonction, successivement, des différents ions susceptibles d'intervenir dans l'équilibre. Celui-ci s'écrit finalement :

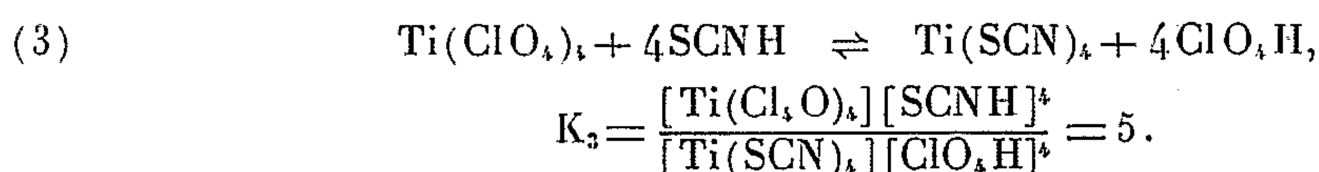


$$(2)\qquad TiOH_{aq}^{3+} + 4\,SCN_{aq}^{-} + H_{aq}^{+} \rightleftharpoons Ti(SCN)_{4s} + H_2O_s$$

Le calcul de la constante d'équilibre est basé sur la possibilité de connaître les concentrations des différents réactifs à l'équilibre, compte tenu de la formation du complexe $TiOHSCN^{2+}$ dans la phase aqueuse aux concentrations plus élevées.

$$K_2 = \frac{(TiOH_{aq}^{3+})\,(SCN_{aq}^{-})^4\,(H_{aq}^{+})}{[Ti(SCN)_4]_s} = 1{,}2\,.\,10^{-2}.$$

Dans le solvant l'équilibre de formation du complexe jaune s'écrit



$$(3)\qquad Ti(ClO_4)_4 + 4SCNH \rightleftharpoons Ti(SCN)_4 + 4ClO_4H,$$

$$K_3 = \frac{[Ti(Cl_4O)_4]\,[SCNH]^4}{[Ti(SCN)_4]\,[ClO_4H]^4} = 5.$$

([3]) *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 1954, p. 359.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la complexité de certaines réactions de Malmgren : condensation de la bromo-3 méthyl-3 butanone-2 avec la méthyl-3 butanone-2.* Note (*) de MM. **Jacques-Émile Dubois**, **Pierre Maroni** et Mlle **Dorothée Ditzler**, présentée par M. Marcel Delépine.

Lorsque l'addition normale du réactif magnésien sur le carbonyle est lente, la réaction de Malmgren devient complexe et les phénomènes d'ionisation gouvernent son orientation. Les cétones bromées susceptibles de subir un réarrangement « type Faworsky » conduisent à une β-dicétone.

Dès 1902 S. Malmgren a obtenu des β-cétols en condensant, en présence de magnésium, le bromocamphre sur des composés carbonylés variés (1). Récemment, J. Colonge et S. Grenet ont repris cette réaction et généralisé son emploi en utilisant diverses α-bromocétones aliphatiques (2). Nous avons effectivement constaté que la cétolisation par la méthode de Malmgren peut être très satisfaisante avec des cétones comme la bromopinacoline que nous avons condensée sur la pentanone-2 et la pentanone-3 (3); mais avec certains autres types d'α-bromocétones nous avons dû rapidement envisager une orientation plus complexe du cours de la réaction.

Nous montrerons rapidement, sur un exemple, celui de la condensation de la bromo-3 méthyl-3 butanone-2 avec la méthyl-3 butanone-2, que le cétol attendu ou les produits qui en dérivent, ne sont pas les seuls composés obtenus. Nous avons isolé en effet :

1° Une quantité assez importante d'une β-dicétone à chaîne droite : la triméthyl-2.2.6 heptanedione-3.5 : $(CH_3)_3C—CO—CH_2—CO—CH(CH_3)_2$, $É_{10}$ 75-76°; n_D^{25} 1,4570; λ_{max}^{alcool} 276 mμ; ε = 9 200 moles^{-1}.l.cm^{-1}. Sel de cuivre : bleu-violet F 118° Cu % : calculé 15,80; observé 15,77; dicétone identifiée par synthèse directe en condensant la pinacoline avec l'isobutyrate d'éthyle en présence d'amidure de sodium.

2° Une cétone α-β éthylénique : la triméthyl-2.5.6 heptène-4 one-3 : $(CH_3)_2-CH-CO-CH=C(CH_3)-CH-(CH_3)_2$, λ_{max}^{alcool} 238 mμ; 2.4-D.N.P.H. : prismes orangé F 84-85°; dérivé identique à celui d'un échantillon de l'énone obtenue dans la duplication de la méthyl-3 butanone-2 par *l'intermédiaire de son groupement méthyle* (4).

3° Nous poursuivons les essais d'identification d'une fraction à caractère cétolique, dans laquelle peuvent exister les deux β-cétols isomères de dupli-

(*) Séance du 9 mars 1955.

(1) S. Malmgren, *Ber.*, 36, 1903, p. 2608.

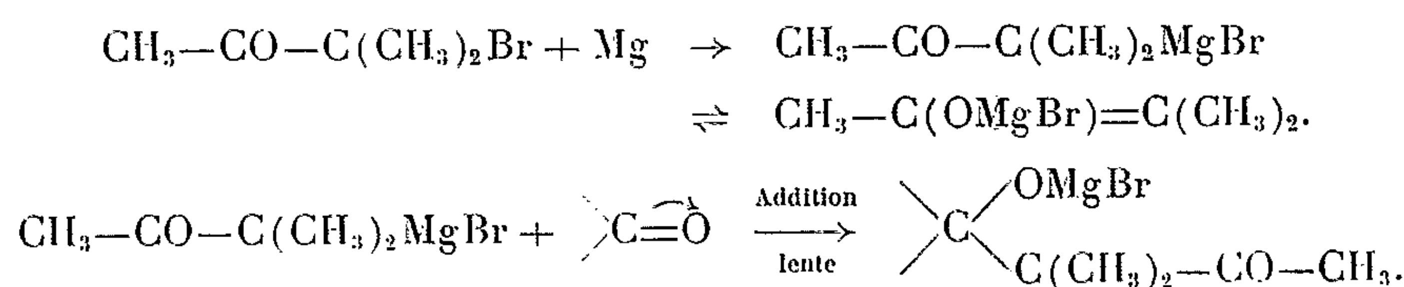
(2) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1181; *Bull. Soc. Chim.*, 1953, p. C 41 et 1954, p. 1304.

(3) E. Zoch, *Diplôme d'Ingénieur*, Sarrebrück, Mars 1954

(4) H. J. Shine et E. E. Turner, *J. Inst. Petr.*, 36, 1950, p. 73.

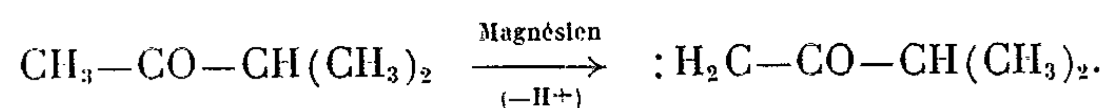
cation de la méthyl-3 butanone-2 : la triméthyl-2.5.6 heptanol-5 one-3 (condensation par le groupement méthyle C_1) et la tétraméthyl-3.3.4.5 hexanol-4 one-2 qui serait le *produit de la réaction normale de Malmgren* (condensation par le carbone C_3).

Interprétation. — Le complexe formé dans le premier stade de la réaction a la structure d'un réactif magnésien à carbone tertiaire; on peut admettre que sa constante de vitesse d'addition sur le carbonyle de la cétone est faible :

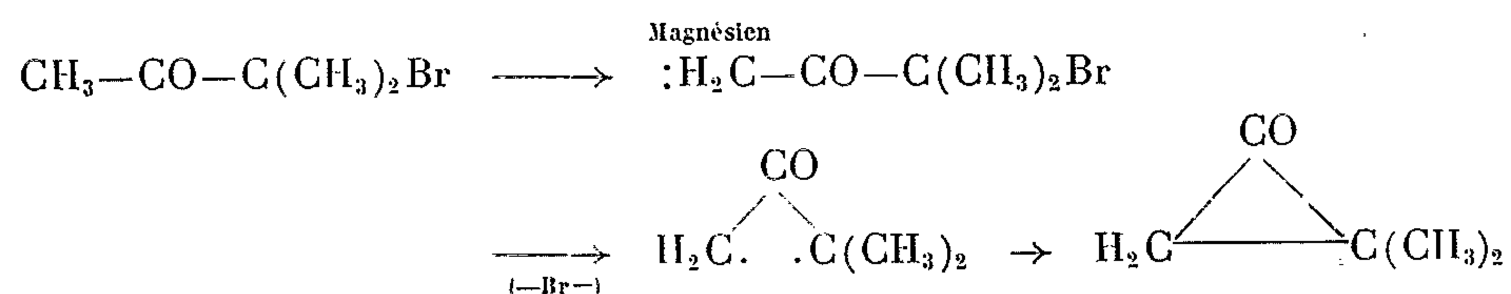


Dans ces conditions, les réactions d'ionisation deviennent prépondérantes et s'écrivent schématiquement comme suit :

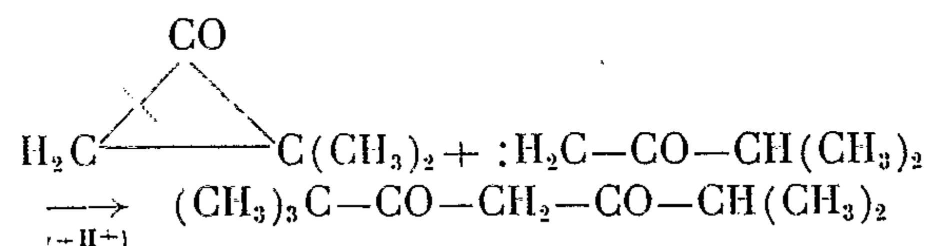
a. Ionisation de la cétone libre :



b. Ionisation de la bromocétone en excès *avec réarrangement du « type Faworsky »* (5) qui peut s'effectuer selon le mécanisme établi théoriquement par J. G. Burr et M. J. S. Dewar (6) :



L'ionisation (*a*), suivie de la condensation du carbanion correspondant sur une molécule de cétone, permet d'interpréter la formation de la triméthyl-2.5.6 heptène-4 one-3. Les ionisations (*a*) et (*b*) conduisent à la dicétone



Les aspects particuliers de la réaction de Malmgren font l'objet d'une étude approfondie portant notamment sur la condensation des bromocétones susceptibles de subir la transposition de Faworsky.

(5) R. Jacquier, *Bull. Soc. Chim.*, 1950, p. D 35.
(6) *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 1201.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'absorption dans l'infrarouge des cétones non saturées.* Note de MM. **René Heilmann, Gabriel de Gaudemaris** et **Paul Arnaud**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs présentent, en tant que premiers résultats d'une étude systématique sur l'absorption dans l'infrarouge des cétones éthyléniques, les spectres d'une série de cétones non saturées, diversement ramifiées, conjuguées ou non, ainsi que ceux de quelques alcènes et de quelques cétones saturées de structure voisine.

Les spectres donnés ci-dessous ont été obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre à double rayon, sur les composés à l'état pur, sous l'épaisseur de 0,015 mm (sauf indication contraire). L'appareil comportant une optique en NaCl, nous n'avons rapporté que les bandes situées au-dessous de 2 000 cm^{-1}.

1° Cétones éthyléniques conjuguées :

A. *Pentène-3 one-2* (C_5H_8O) : 1664 FF; 1627 F; 1444 F; 1360 F; 1257 FF; 1183 f; 1025 ff; 971 FF.

B. *Hexène-2 one-4* ($C_6H_{10}O$) : 1666 FF; 1629 F; 1449 F; 1379 f; 1359 f; 1288 f; 1206 FF; 1139 F; 1110 ff; 1042 f; 975 FF; 923 f.

C. *Heptène-2 one-4* ($C_7H_{12}O$) : 1666 FF; 1632 F; 1449 f; 1383 f; 1294 f; 1201 F; 1144 f; 1055 f; 976 F; 896 ff.

D. *Méthyl-4 pentène-3 one-2* ($C_6H_{10}O$) : 1695 FF; 1631 FF; 1461 F; 1390 F; 1369 F; 1230 F; 1174 F; 1076 ff; 1025 f; 971 F; 827 f.

E. *Éthyl-3 pentène-3 one-2* ($C_7H_{12}O$) [isomère de point d'ébullition inférieur [1]] : 1666 FF; 1643 f; 1466 f; 1396 F; 1355 f; 1296 F; 1252 FF; 1140 F; 1103 ff; 981 f; 908 F; 827 F; 700 ff.

E^{bis} *Éthyl-3 pentène-3 one-2* ($C_7H_{12}O$) [isomère de point d'ébullition supérieur [1]] : 1669 FF; 1648 ff; 1463 f; 1385 F; 1249 F; 1110 ff; 1086 ff; 1059 f; 985 f; 902 f; 786 F.

F. *Méthyl-3 pentène-3 one-2* ($C_6H_{10}O$) : 1664 FF; 1642 ff; 1434 F; 1397 f; 1365 f; 1276 FF; 1135 F; 1084 f; 1025 f; 961 f; 824 F; 714 f.

G. *Diméthyl-3.4 pentène-3 one-2* ($C_7H_{12}O$) : 1673 FF; 1613 f; 1310 FF; 1284 F; 1210 F; 1143 f; 1088 F; 970 f.

H. *Diméthyl-3.4 hexène-3 one-2* ($C_8H_{14}O$) : 1695 FF; 1632 FF; 1461 F; 1387 F; 1364 F; 1296 F; 1210 F; 1139 f; 1096 f; 1075 f; 1041 f; 968 f; 860 ff; 862 ff.

2° Cétones éthyléniques non conjuguées et cétones saturées :

K. *Méthyl-4 pentène-4 one-2* ($C_6H_{10}O$) : 1718 FF; 1653 f; 1442 f; 1428 f;

(1) R. Heilmann, G. de Gaudemaris et P. Arnaud, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 1433.

1412 f; 1383 f; 1363 F; 1326 f; 1269 f; 1219 F; 1160 F; 1049 ff; 896 FF; 795 ff. (²).

L. *Diméthyl*-3.4 *pentène*-4 *one*-2 ($C_7H_{12}O$) : 1707 FF; 1639 F; 1448 F; 1364 FF; 1254 f; 1220 f; 1171 F; 1081 F; 956 f; 902 FF.

M. *Diméthyl*-3.4 *hexène*-4 *one*-2 ($C_8H_{14}O$) : 1702 FF, 1655 f; 1451 F; 1355 F; 1261 ff; 1214 ff; 1171 F; 1083 f; 952 f; 831 f.

N. *Diméthyl*-5.6 *heptène*-5 *one*-2 ($C_9H_{16}O$) : 1713 FF; 1681 (épaulement très faible); 1448 F; 1364 FF; 1294 f; 1260 f; 1231 f; 1165 FF; 1129 f; 1041 f.

O. *Méthyl*-6 *heptène*-5 *one*-2 ($C_8H_{14}O$) : 1713 FF; 1678 (épaulement très faible); 1448 F; 1365 F; 1275 ff; 1238 ff; 1164 FF; 1115 f; 1055 f; 989 ff; 855 f; 810 f; 733 ff.

P. *Méthyl*-6 *heptanone*-2 ($C_8H_{16}O$) : 1701 FF; 1461 F; 1363 FF; 1306 f; 1226 F; 1169 FF; 1123 ff; 944 f; 726 ff.

Q. *Diméthyl*-3.4 *pentanone*-2 ($C_7H_{14}O$) : 1704 FF; 1461 FF; 1357 FF; 1237 f; 1187 F; 1147 f; 1102 F; 1046 ff; 953 f.

R. *Diméthyl*-3.3 *butanone*-2 ($C_6H_{12}O$) : 1697 FF; 1476 F; 1356 F; 1275 f; 1135 FF; 953 f; 832 ff.

3° Alcènes :

S. *Éthyl*-3 *pentène*-2 (C_7H_{14}) (sous une épaisseur de 0,050 mm) : 1660 f; 1474 FF; 1377 F; 1124 f; 1084 f; 1055 f; 1033 f; 946 F; 927 f; 827 FF.

T. *Diméthyl*-2.3 *pentène*-1 (C_7H_{14}) (épaisseur 0,050 mm) : 1645 F; 1459 FF; 1383 FF; 1164 f; 1096 f; 1007 ff; 959 ff; 892 FF.

U. *Triméthyl*-2.4.4 *pentène*-1 (C_8H_{16}) (épaisseur 0,050 mm) : 1794 f; 1641 FF; 1397 ff; 1369 FF; 1331 f; 1265 ff; 1239 F; 1204 f; 1157 ff; 1048 ff; 890 FF.

V. *Triméthyl*-2.4.4 *pentène*-2 (C_8H_{16}) : 1669 f; 1466 FF; 1370 FF; 1230 F; 1203 F; 1159 f; 1076 F; 1030 f; 991 f; 926 f; 824 F.

Région des vibrations de valence 1600-1700 cm^{-1}. — On constate que la fréquence de vibration du carbonyle dans les cétones conjuguées aliphatiques est indépendante de la structure de la double liaison située en $\alpha\beta$. Elle se situe dans un intervalle de fréquences très étroit : 1664-1673 cm^{-1}. On observe donc l'abaissement habituel de 30 à 40 cm^{-1} par rapport aux cétones saturées, auxquelles, par ailleurs, les cétones éthyléniques non conjuguées s'apparentent étroitement [*cf.* (L) et (Q)]. Quant à la double liaison C=C, sa fréquence de vibration dans les cétones conjuguées s'établit ainsi :

Type R—CH=CH—R′ : 1627-1632 cm^{-1}; type R—CH=CR′R″ : 1642-1649 cm^{-1} ou 1631 cm^{-1} selon que la ramification est située en α ou en β du groupe carbonyle; type $R_1R_2C{=}CR_3R_4$: 1613-1632 cm^{-1}.

On notera que l'abaissement dû à la conjugaison, par rapport aux valeurs

(²) Gray, Rasmussen et Tunnicliff, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 1630.

admises pour les hydrocarbures ([3]) aussi bien que par rapport aux cétones non conjuguées, dépend dans une large mesure du type de la double liaison : on comparera, par exemple, (F) avec (M) et (S), ou encore (G) et (H) avec (N).

Région de déformation hors du plan 700-1000 cm^{-1}. — 1° On retrouve dans ces spectres toutes les fréquences de déformation des C—H portés par les différents types de doubles liaisons ([4]). On note toutefois pour le composé E *bis* un important abaissement (de 827 à 786 cm^{-1}) vraisemblablement dû à l'isomérie stérique.

2° Par ailleurs, la plupart des spectres de cétones éthyléniques révèlent la présence, dans cette même région, de bandes d'origine sans doute différente :

— une bande à 952-986 cm^{-1} (le plus souvent à 970-980 cm^{-1}), qui serait à rapprocher de la bande 946-959 cm^{-1} des alcènes, et de la bande 944-953 cm^{-1} des cétones saturées;

— une bande à 896-923 cm^{-1} dans le spectre des cétones éthyléniques conjuguées à chaîne linéaire [(A), (B) et (C)];

— une bande à 902-908 cm^{-1}, dans les spectres des cétones éthyléniques conjuguées ramifiées en α [(E), (E *bis*), (F)], absente dans le spectre de (D), ramifié en β.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse d'hydrazides d'acides alcoyl-*10 *phénothiazine carboxyliques-*3 *et dioxo-*5.5 *alcoyl-*10 *phénothiazine carboxyliques-*3. Note de Mlle **Germaine Cauquil**, M. **André Casadevall** et Mme **Éliette Casadevall**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs synthétisent un certain nombre d'hydrazides d'acides carboxyliques dérivés de la phénothiazine correspondant aux types généraux (I) et (II), avec $R = CH_3$, C_2H_5 et C_6H_5; $R' = H$ ou CH_3.

La phénothiazine et certains de ses dérivés, comme la benz-1.2 phénothiazine, et l'oxo-5 phénothiazine, possèdent une activité bactériostatique *in vitro* contre le bacille tuberculeux, comparable à celle de la diamino-4.4' diphénylsulfone ([1]). Nous nous sommes proposés d'examiner la possibilité d'augmenter cette activité en synthétisant un certain nombre d'hydrazides d'acides alcoyl-10 phénothiazine carboxyliques-3 et dioxo-5.5 alcoyl-10 phénothiazine carboxyliques-3.

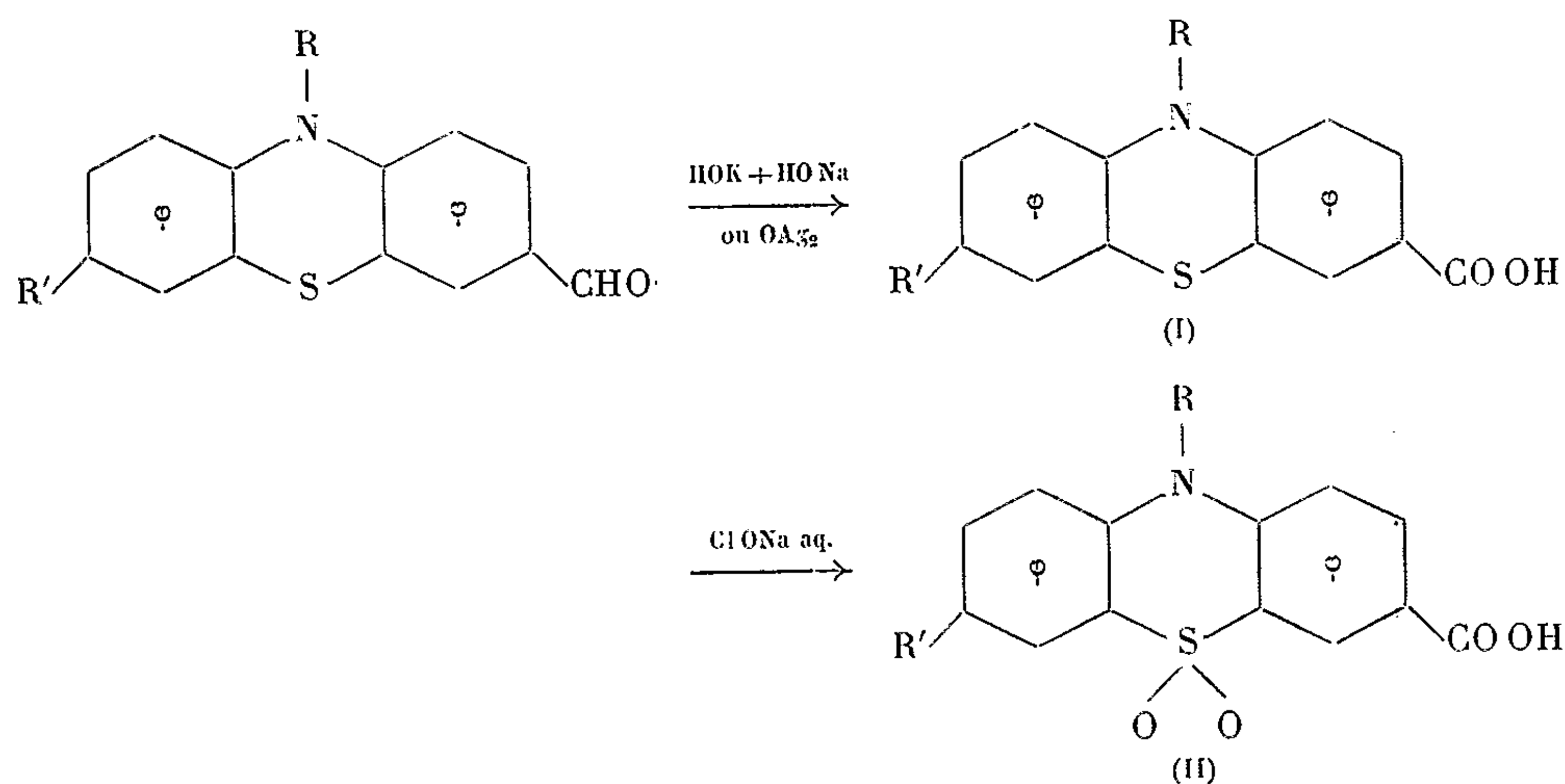
*Acide méthyl-*10 *phénothiazine carboxylique-*3. $C_{14}H_{11}O_2NS$ (I*a*; $R=CH_3$,

([3]) Sheppard et Simpson, *Quart. Rev.*, 6, 1952, p. 1.

([4]) McMurry et Thornton, *Anal. Chem.*, 24, 1952, p. 318.

([1]) Youmans, Doub et Youmans, *Bacteriostatic activity of 3500 organic Coumpounds for Mycobacterium Tuberculosis. Var. Hominis. National Research Council*, Washington, 1953.

$R'=H$). — Le méthylal-3 méthyl-10 phénothiazine ([2]) traité selon la technique de Pearl ([3]) fournit (I*a*), aiguilles jaunes (alcool-acétone) F 260° ([4]). Ester méthylique $C_{15}H_{13}O_2NS$, écailles jaunes (alcool-acétone) F 94°. Hydrazide $C_{14}H_{13}ON_2S$, aiguilles cotonneuses jaunes (benzène) F 190° (trouvé %, N 15,50, S 11,82; calculé %, N 15,49, S 11,81).



Acide dioxo-5.5 *méthyl*-10 *phénothiazine carboxylique*-3. $C_{14}H_{11}O_4NS$ (II*a* : $R=CH_3$, $R'=H$). — L'acide (I*a*) traité par l'hypochlorite de sodium en solution aqueuse conduit à (II*a*), écailles blanches (alcool-acétone) F 290° ([4]). Ester méthylique $C_{15}H_{13}O_4NS$, aiguilles incolores aplaties (alcool-acétone) F 190°. Hydrazide $C_{14}H_3O_3N_3S$, petits prismes incolores (alcool) F 205°. Par cristallisation dans l'alcool-acétone on recueille l'hydrazone $C_{17}H_{17}O_3N_3S$, prismes incolores F 299° (trouvé % N 12,39, S 9,18; calculé % N 12,24, S 9,32).

Acide éthyl-10 *phénothiazine carboxylique*-3. $C_{15}H_{13}O_2NS$ (I*b* : $R=C_2H_5$, $R'=H$). — Le méthylal-3 éthyl-10 phénothiazine ([2]) traité par la méthode précédemment indiquée ou par l'oxyde d'argent fournit (I*b*), aiguilles jaunes (alcool) F 200°. Ester méthylique $C_{16}H_{15}O_2NS$, aiguilles jaunes (alcool-acétone) F 52°. Hydrazide $C_{15}H_{15}ON_3S$, écailles jaunes (alcool) F 187° (trouvé % N 14,90, S 11,03; calculé % N 14,73, S 11,22).

Acide dioxo-5.5 *éthyl*-10 *phénothiazine carboxylique*-3. $C_{15}H_{13}O_4NS$. (II*b* : $R=C_2H_5$, $R'=H$). — L'oxydation de l'acide (I*b*) donne (II*b*), prismes blancs (acétone-alcool) F 184°. Hydrazide $C_{15}H_{15}O_3N_3S$; cristaux incolores (alcool) F 295°. Hydrazone $C_{18}H_{18}O_3N_3S$, aiguilles ou prismes incolores (alcool-acétone) F 232° (trouvé % N 11,75, S 8,76; calculé % N 11,74, S 8,98).

([2]) Mlle Cauquil et M. Casadevall, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1784.

([3]) *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 2180.

([4]) Burger et Schmalz, *J. Org. Chem.*, 19, 1954, p. 1841.

Acide phényl-10 phénothiazine carboxylique-3. $C_{19}H_{13}O_2NS$ (I*c* : R=C_6H_5, R′=H). — On l'obtient à partir du méthylal-3 phényl-10 phénothiazine ([2]), aiguilles jaunes (alcool) F 220°. Ester méthylique $C_{20}H_{15}O_2NS$, aiguilles jaunes (alcool-acétone) F 130°. Hydrazide $C_{19}H_{15}ON_3S$, aiguilles jaunes (alcool) F 177° (trouvé %, N 12,50, S 9,55; calculé %, N 12,61; S 9,61).

Acide dioxo-5.5 phényl-10 phénothiazine carboxylique-3. $C_{19}H_{13}O_4NS$ (II*c* : R=C_6H_5, R′=H). — L'oxydation de l'acide (I*c*) conduit à (II*c*), aiguilles blanches (acétone-alcool) F 295°. Ester méthylique $C_{20}H_{15}O_4NS$, aiguilles (alcool-acétone) F 197°. Hydrazide F 265° (alcool). Hydrazone $C_{22}H_{19}O_3NS$, aiguilles blanches (alcool-acétone) F 260° (trouvé %, N 10,28, S 7,97; calculé %, N 10,37, S 7,90).

Acide diméthyl-7.10 phénothiazine carboxylique-3. $C_{15}H_{13}O_2NS$ (I*d* : R=R′=CH_3). — L'oxydation du méthylal-3 méthyl-7 éthyl-10 phénothiazine ([2]) fournit (I*d*), écailles jaunes (alcool-acétone) F 265°. Ester méthylique $C_{16}H_{15}O_2NS$, écailles jaunes (alcool-acétone) F 105° (trouvé %, N 5,00; calculé %, N 4,91). Hydrazide $C_{15}H_{15}ON_3S$, fines aiguilles jaunes (alcool) F 190° (trouvé %, N 14,38, S 11,26; calculé %, N 14,73, S 11,22).

Acide dioxo-5.5 diméthyl-7.10 phénothiazine carboxylique-3. $C_{15}H_{13}O_4NS$. (II*d* : R=R′=CH_3). — Obtenu par oxydation de l'acide (I*d*), cristaux légèrement jaunes (alcool-acétone) F 290°. Ester méthylique $C_{16}H_{15}O_4NS$, grains incolores (méthanol-acétone) F 194°. Hydrazide F 278°. Hydrazone $C_{18}H_{19}O_3N_3S$, cristaux incolores (alcool-acétone) F 239° (trouvé %, N 11,7; calculé %, N 11,76).

Acide méthyl-7 éthyl-10 phénothiazine carboxylique-3. $C_{16}H_{15}O_2NS$ (I*e* : R=C_2H_5, R′=CH_3). — Obtenu à partir du méthylal-3 méthyl-7 éthyl-10 phénothiazine ([2]), aiguilles jaunes (alcool-acétone) F 197°. Ester méthylique $C_{17}H_{17}O_2NS$, aiguilles jaunes (alcool-acétone) F 75°. $É_{0,7}$ 230° (trouvé %, N 11,16; calculé %, N 11,02). Hydrazide $C_{16}H_{17}ON_3S$, écailles jaunes pâles (alcool) F 208° (trouvé %, N 13,95; S 10,70; calculé %, N 14,04; S 10,7).

Acide dioxo-5.5 méthyl-7 éthyl-10 phénothiazine carboxylique-3. $C_{16}H_{15}O_4NS$ (II*e* : R = C_2H_5, R′ = CH_3). — L'oxydation de l'acide (I*e*) donne (II*e*) aiguilles incolores (alcool) F 240°. Ester méthylique $C_{17}H_{17}O_4NS$, écailles blanches (alcool) F 150°. Hydrazide $C_{16}H_{17}O_3N_3S$, aiguilles cotonneuses blanches (alcool) F 230° (trouvé %, N 12,75; S 9,74; calculé %, N 12,68; S 9,66).

Acide méthyl-7 phényl-10 phénothiazine carboxylique-3. $C_{20}H_{15}O_2NS$ (I*f* : R = C_6H_5, R′ = CH_3). — L'oxydation du méthylal-3 méthyl-7 phényl-10 phénothiazine (2) conduit à (I*f*), fines aiguilles jaunes (éther de pétrole-benzène) F 220°. Ester méthylique $C_{21}H_{17}O_2NS$, aiguilles jaunes (acétone-alcool) F 117°. $É_1$ 255-257°. Hydrazone $C_{23}H_{21}ON_3S$, aiguilles jaunes (acétone) F 155° (trouvé %, N 10,65; S 7,89; calculé %, N 10,85; S 8,26).

Acide dioxo-5.5 méthyl-7 phényl-10 phénothiazine carboxylique-3. $C_{20}H_{15}O_4NS$ (II*f* : R = C_6H_5, R′ = CH_3). L'oxydation de l'acide (I*f*) fournit (II*f*), petits

cristaux blancs (alcool-acétone) F 295°. Ester méthylique $C_{24}H_{17}O_4NS$ masse visqueuse incristallisable. Hydrazone $C_{23}H_{21}O_3N_3S$, aiguilles incolores (acétone) F 255° (trouvé %, N 10,07; S 7,72; calculé %, N 10,02; S 7,63).

GÉOLOGIE. — *Caractères géochimiques et mécaniques du milieu générateur des calcaires noduleux à faciès* ammonitico rosso. Note de M. **Gabriel Lucas**, présentée par M. Charles Jacob.

La cimentation et la compaction subies par la vase génératrice des calcaires noduleux ont été accompagnés d'une intense activité chimique : oxydations ou réductions, variations notables du pH. Ces roches, formées sur place, n'ont qu'exceptionnellement été l'objet de remaniements contemporains.

Une Note récente (1) a montré que les nodules des calcaires rognonneux à faciès *ammonitico rosso* sont des portions d'une vase originelle, fixés dans leur forme et leur volume par une cimentation complète, tandis que le reste de la vase, incomplètement cimentée, subissait une compaction et une dissolution différentielle intense, et, par là même, une réduction considérable d'épaisseur.

Une intense activité chimique régnait dans le milieu générateur de ces calcaires noduleux. Tant dans les nodules que dans leur gangue, on trouve souvent en abondance de petites Albites de néogénèse, présentant la mâcle de ce minéral et probablement celle du Roc Tourné. Nodules et gangue comportent aussi des produits phylliteux. Mlle S. Caillère et M. St. Hénin ont bien voulu entreprendre l'analyse thermique de ces produits, sur un échantillon de l'Argovien de l'Ouarsenis, à nodules vert-bleuté clair dans une gangue rouge. Dans les nodules, la matière phylliteuse comporte un peu plus de Chlorite que d'Illite; dans la gangue, à peine 10 % de Chlorite, le reste en Illite. L'examen au microscope permet de généraliser le fait à presque tous les échantillons observés. L'Illite est indiscernable optiquement, mais la Chlorite, en paillettes vertes, très pléochoïques, à allongement négatif, peu biréfringente (Bennine ?), rare dans la gangue où elle se présente comme résidu de dissolution, est fréquente dans les nodules. Elle est sûrement de néogénèse, car elle épigénise assez fréquemment des organismes, notamment des sphérules indéterminées, plus petites que les Radiolaires. Au cœur même des nodules, et uniquement là, naissent, dans certains gisements de l'Argovien, des accidents siliceux de type chaille, analogues en tout à ceux des calcaires pélagiques normaux de même âge.

Comment interpréter cet ensemble de caractères chimiques ? D'abord, la couleur d'un rouge carminé plus ou moins brunâtre est sûrement due à

(1) G. Lucas, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1909.

de l'Oligiste. Beaucoup d'auteurs [2] ont voulu y voir le résultat d'apports continentaux, résidus de terres rouges plus ou moins latéritiques. Mais nous savons combien la couleur varie facilement avec le degré d'oxydation et d'hydratation du fer. Et nous savons aussi que l'oxyde ferrique *anhydre* peut très bien prendre naissance en milieu marin, par exemple dans les minerais de fer oolithique. Qu'à ces périodes il y ait eu un apport de fer important dans les aires considérées, c'est certain; que l'oxyde anhydre des *ammonitico rosso* en provienne directement, sans transformation aucune, cela ne me paraît pas vraisemblable. En effet, dans ces roches, l'état du fer, se relie facilement aux autres caractères chimiques du sédiment. Les nodules, momentanément mis à part, ceux qui comportent un centre silicifié témoignent d'un micromilieu *réducteur* (Chlorite ferreuse), à réaction originelle suffisamment alcaline pour avoir épigénisé en calcite les Radiolaires, et précipité le ciment calcitique. Sans doute y avait-il là des accumulations locales de matières organiques, dont la fermentation engendrait des produits à pH élevé. La gangue au contraire témoigne d'un milieu *oxydant* (Oligiste) et assez *acide* pour empêcher dans ce qui sera cette gangue la précipitation d'un ciment, et même permettre une dissolution partielle de la périphérie des nodules; cependant, les éléments figurés, fragments coquillers, débris d'Échinodermes, etc., ont résisté à cette dissolution.

C'est sans doute à une modification tardive des produits de fermentation au cœur des nodules qu'est due la naissance des chailles : la réaction, d'alcaline, devient assez *acide* pour atteindre d'une part le seuil solution-précipitation de la Calcite, d'autre part pour précipiter la Silice mise en liberté préalablement par la calcitisation des Radiolaires, et la substituer ainsi à la calcite éliminée souvent recristallisée au voisinage.

Quel est l'âge de cette évolution chimique ? Un échantillon de l'Argovien du Ravin Bleu de Batna montre, tout autour de la face supérieure de nodules, et sans interposition de gangue, un revêtement fait d'une mince colonie de Polypiers rapporté par J. Alloiteau à une forme d'Astrangiidés voisine des *Podoseris* du Crétacé moyen. La gangue générale de la roche recouvre ce revêtement; la colonie n'a pu se développer que sur un nodule déjà différencié. L'évolution chimique de la roche est donc contemporaine de la sédimentation; de plus, le fait que les nodules étaient parfois découverts au fond de la mer implique que des courants susceptibles d'éliminer la gangue régnaient sur ce fond.

Il n'est donc pas possible de nier délibérément que des remaniements

---

(2) M. Gignoux, *Géologie Stratigraphique*, 1950, p. 397; F. Ellemberger, *C. R. Som. Soc. Géol. Fr.*, 1955, p. 29-32; B. Gèze, *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 1163.

ont pu avoir lieu, bien que ce ne soit certainement là qu'un phénomène tout à fait secondaire dans l'histoire de ces calcaires noduleux.

F. Blanchet (3), qui voyait dans les Marbres de Guillestre des fausses brèches, différant toutefois de celles du Tithonique en ce que « les rognons ne sont pas ici soudés par du calcaire, mais sont épars dans la masse », avait donc bien compris le mécanisme de la genèse de ces roches. L. Cayeux (4), décrivant des calcaires noduleux de Privas, les considère comme « une ancienne brèche-poudingue, dont les débris d'origine non organique ont été déformés *in situ* » : je n'ai pas pu étudier les échantillons de Privas; l'explication qu'en donne L. Cayeux se rapproche beaucoup de la mienne. Du reste, le même auteur a tenté d'expliquer les nodules phosphatés du Viséen de la Montagne Noire et des Pyrénées (5), par un processus qui est le même que celui que je propose ici pour les nodules des *ammonitico rosso.*

MAGNÉTISME TERRESTRE. — *Sur l'aimantation de roches volcaniques de l'Ahaggar.* Note de MM. **Alexandre Roche** et **Bernard Leprêtre**, présentée par M. Charles Maurain.

Les résultats obtenus confirment les observations faites antérieurement en Europe pour les roches du quaternaire récent. L'aimantation des roches tertiaires est complexe et ne permet pas de retrouver la direction du champ terrestre existant à l'époque du refroidissement des laves.

Au cours d'une mission dans l'Ahaggar organisée sous le patronage de l'Institut de Recherches Sahariennes, nous avons recueilli, durant le mois de mars 1954, 61 échantillons orientés de roches volcaniques prélevés aux lieux suivants :

Trachytes : Akar-Akar, Adriane, Iharen, Tigmal.

Phonolites : Assokrem, Ilamane, Oul, Haut Oued Tarhoumoute.

Basaltes : Afilale, Issakarassène, S. E. Akar-Akar, S. E. Ilamane, N. O. Oul.

Ces échantillons ont été étudiés avec l'appareillage de G. Grenet (1). Leur stabilité magnétique a été examinée par la méthode de retournement de E. Thellier (2). Le classement des roches a été établi d'après P. Bordet (3), (4).

---

(3) *Trav. Lab. Géol. Grenoble*, 19, 1935.

(4) *Les roches sédimentaires de France. Roches carbonatées*, 1935, p. 183 et 186.

(5) L. Cayeux, *Les phosphates de chaux sédimentaires de France*, 1, 1939, p. 80.

(1) *Bull. Inst. et Obs. Puy-de-Dôme*, 6, 1933, p. 57.

(2) *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 876.

(3) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 705.

(4) *Congrès Géol. d'Alger*, 1952, Mon. rég. 1re série, no 11.

Nous donnons ci-dessous le tableau des résultats obtenus pour les échantillons stables.

Échantillons.	N°	*i.*	*d.*		$\sigma.10^4$.	χH.10^5.
		Quaternaire récent.				
Basalte Afilale	5	+ 24°	1°	Est	28	300
» »	7	+ 12	2	»	30,5	300
» Issakarassène	1	+ 34	32	Ouest	28	500
» »	2	+ 37	25	»	74	300
» »	3	+ 38	26	»	68	420
» »	4	+ 41	18	»	34	500
		Tertiaire.				
Trachyte quartzifère Akar-Akar	6	+ 62°	39°	Est + 180°	2,3	24
» Adriane	1	— 30	22	Ouest + 180°	0,23	50
Phonolite Assekrem	1	— 12	44	Ouest + 180°	74	200
» »	2	— 33	48	Ouest	35	200
» »	3	+ 39	44	»	27	100
» »	4	+ 25	80	Est	71	100
» »	5	— 49	38	Est + 180°	125	250
Basalte Afilale	1	+ 5	64	Ouest + 180°	245	600
» »	2	— 6	38	Ouest + 180°	215	500
» »	3	— 13	54	Ouest	145	600
» S. E. Akar-Akar	1	+ 1	70	»	1 700	1 500
» »	2	+ 1	60	»	1 300	1 300
» »	3	+ 43	10	»	560	700
» »	4	— 2	57	Ouest + 180°	76	500
» »	5	+ 28	10	Ouest	20	700
» S. Issakarassène	1	0	9	»	205	1 200
» »	3	+ 31	75	Est	160	500

i, représente l'inclinaison du vecteur aimantation;
d, sa déclinaison;
σ, l'aimantation spécifique permanente des échantillons;
χ, leur coefficient d'aimantation;
H, l'intensité du champ terrestre actuel.

Vingt échantillons (basaltes, trachytes et phonolites) ont une aimantation mesurable mais présentent une instabilité plus ou moins marquée.

Dix-huit échantillons (trachytes et phonolites) ont une aimantation trop faible pour la sensibilité de l'appareil de mesure.

Pour chacune des deux séries de basaltes quaternaires, l'aimantation des échantillons stables est assez homogène en grandeur et en direction. Elle paraît être d'origine thermorémanente et attribuable à l'action du champ terrestre existant au moment de la mise en place de la roche. La direction de celui-ci aurait donc été peu différente de la direction du champ actuel ($i = + 29°$, $d = 6°$ Ouest).

Les échantillons stables tertiaires présentent des aimantations parfois très fortes, extrêmement variables en grandeur et en direction. Nous interprétons ces aimantations comme résultant de la superposition de fortes aimantations rémanentes isothermes dues à la foudre à l'aimantation thermorémanente résultant de l'action du champ terrestre. Aucune des séries étudiées ne nous permet de retrouver la direction du champ terrestre dans l'Ahaggar durant l'ère tertiaire.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude avec l'aide d'isotopes de l'alimentation des plantes en milieu hétérogène.* Note de Mme **Michel Lesaint** et M. **Georges Barbier**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Dans une Note antérieure (1), nous avons indiqué que des plantes cultivées sur un sol localement enrichi en phosphates par application d'un engrais, tendent à niveler l'activité des ions phosphoriques, en les prélevant surtout aux points où ils sont le plus concentrés. Nous préciserons ici cette observation.

Dans des vases de culture, on a superposé trois couches d'une même terre. La couche intermédiaire, représentant 1/2, 1/4 ou 1/8 du poids total (1 kg), avait été au préalable intimement mélangée avec un phosphate potassique neutre (50 mg P_2O_5) tantôt radioactif (^{32}P, série I), tantôt inactif (série II). Dans ce deuxième cas, une solution $^{32}PO_4H_3$ sans entraîneur avait été intimement mélangée avec la terre des deux autres couches (même radioactivité totale dans tous les cas). La terre provient d'un sous-sol de limon renfermant initialement, par kilogramme, 50 mg P_2O_5 isotopiquement diluable en milieu aqueux (2).

La végétation et l'alimentation phosphatée de tomates ont été d'autant plus favorisées que l'engrais avait été localisé dans une plus petite fraction du sol.

Série II (valeurs relatives).	Poids sec des plantes.		P_2O_5 prélevé.	
Age des plantes en jours	16.	21.	16.	21.
Rapport de localisation :				
1/1 (répartition uniforme)	100	100	100	100
1/2	135	184	111	189
1/4	167	221	172	226
1/8	203	270	308	362

La série I, où la radioactivité et P_2O_5 ont été localisés ensemble, ainsi qu'une troisième série, avec radioactivité localisée et P_2O_5 uniformément réparti, ont confirmé la possibilité d'une action inhibitrice, bénigne en l'espèce,

(1) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1532.

(2) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1733.

de la radioactivité sous trop forte concentration (seuil de toxicité : 0,05 à 0,1 mc/cm³, pour la localisation 1/8).

Nous avons calculé la quantité de P_2O_5 des plantes originaires du compartiment radioactif en divisant la radioactivité des plantes par la radioactivité spécifique initiale de P_2O_5 diffusible de ce compartiment. Cette dernière est le quotient de la radioactivité totale par la somme de P_2O_5 soluble incorporé (nul dans la série II) et de P_2O_5 isotopiquement diluable apporté par la terre [*voir* ([1])].

Série I (21 jours).

Rapport de localisation.	mg P_2O_5 dans les parties aériennes. P_2O_5 total.	P_2O_5 originaire de C.	P_2O_5 originaire de c (par différence).	Rapport des nombres des deux colonnes précédentes (C/c).	Rapport des masses initiales de P_2O_5 diffusible (C/c).
1/2	4,88	4,37	0,51	8,5	3
1/4	10,0	9,05	0,95	9,5	1,67
1/8	11,55	9,4	2,15	4,37	1,29

Série II (21 jours).

Rapport de localisation P_2O_5.	Rapport de localisation Radioactivité.	P_2O_5 total.	P_2O_5 originaire de c.	P_2O_5 originaire de C (par différence).		
1/2	1/2	6,75	0,4	6,35	15,9	3
1/4	3/4	8,08	0,65	7,43	11,5	1,67
1/8	7/8	12,92	1,96	10,96	5,5	1,29

Les quantités de P_2O_5 des plantes originaires du compartiment non enrichi (l'ensemble des deux couches extrêmes, désigné par c), obtenues par différence entre des nombres voisins dans la série I, et directement dans la série II, ne sont dans tous les cas qu'une petite fraction de P_2O_5 originaire du compartiment enrichi (C). En outre, le rapport des masses de P_2O_5 originaires des deux portions du sol est toujours très supérieur au rapport des masses de P_2O_5 diffusible initialement présentes dans chacune.

A vrai dire, la mesure de la radioactivité présente dans les plantes ne détermine pas exactement la masse de P_2O_5 perdue par le compartiment radioactif, à cause des échanges isotopiques entre compartiments du milieu par l'intermédiaire des plantes. Néanmoins étant donné que ces échanges isotopiques ne peuvent qu'aboutir à une composition isotopique uniforme dans l'ensemble du système plante-sol, et précisément à la composition isotopique que la plante présenterait si chaque compartiment lui fournissait une masse de P_2O_5 proportionnelle à celle qu'il renferme, les forts écarts observés (comparer les deux dernières colonnes du tableau) n'en sont que plus probants : la plante tend à uniformiser la concentration en P_2O_5, en prélevant proportionnellement davantage sur les portions les plus riches du milieu.

Conclusion. — Dans l'application des radioisotopes à l'étude de l'action des engrais, il est possible, lorsque la substance considérée peut être obtenue sous forme radioactive sans entraîneur, d'éviter l'emploi d'un engrais radioactif, qui localisé dans un petit volume de sol, peut gêner la croissance des racines. Il peut être alors préférable, pour des cultures sur milieu limité en vases d'incorporer la radioactivité sans entraîneur dans le reste du sol.

Par ailleurs il est confirmé que c'est parce qu'il est concentré au voisinage des points d'impact des particules d'engrais, que l'acide phosphorique des phosphates solubles enfouis dans le sol, est proportionnellement plus efficace que l'acide phosphorique assimilable préexistant.

CYTOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Altérations chromosomiques provoquées par la guanine chez l'*Allium Cepa *L.* Note (*) de Mlle **Micheline Deysson**, présentée par M. René Souèges.

Le chlorhydrate de guanine provoque la formation de ponts chromosomiques, puis de fragmentations à partir de la concentration de 10^{-4}; ces altérations sont particulièrement abondantes dans des conditions voisines de celles qui provoquent la mort.

Poursuivant l'étude de l'action exercée sur la division des cellules végétales par les divers constituants des acides nucléiques ([1]), j'ai observé, sous l'influence de la guanine (2-amino-6 hydroxypurine) des troubles chromosomiques chez l'*Allium Cepa* L. Il existe peu de données bibliographiques concernant l'action de la guanine. D'après Fries ([2]), elle n'influence pas la croissance des racines de Pois, mais peut exercer une action stimulante sur le mycélium de certains Champignons supérieurs; elle est également capable, d'après divers auteurs, de s'opposer à l'action inhibitrice exercée par les sulfamides, la diamino-2.6 purine, l'aza 8-guanine, etc.

En utilisant le chlorhydrate de guanine en solution dans le liquide de Knop au demi, dans les conditions habituelles, j'ai obtenu les résultats suivants :

Jusqu'à la concentration de 5.10^{-5}, l'activité mitotique des méristèmes radiculaires n'est pas influencée, même après 8 jours de traitement. A la concentration de 10^{-4}, on observe une action mitodépressive consistant en une inhibition préprophasique partielle, sans modification des proportions des divers stades mitotiques.

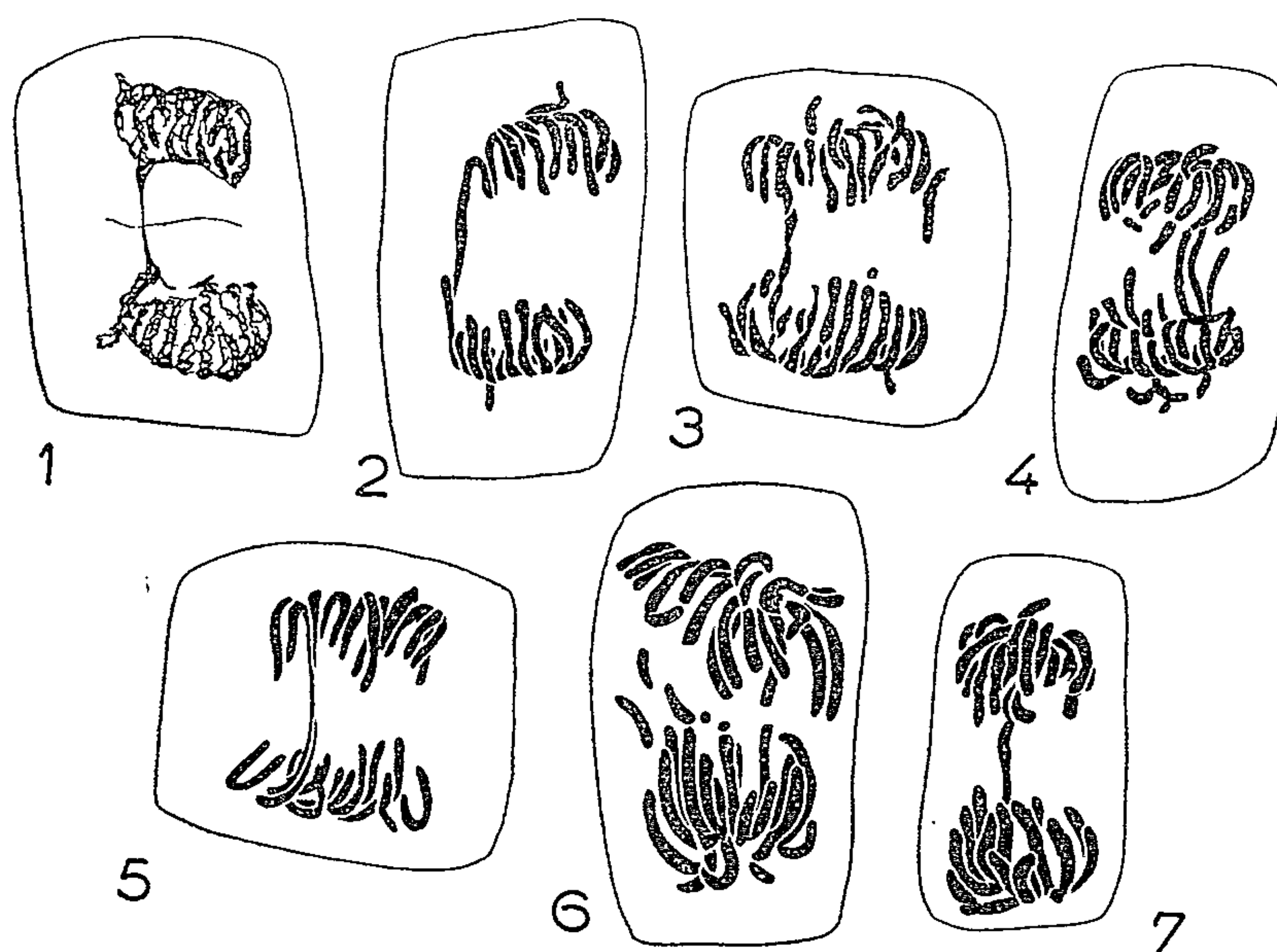
C'est seulement à partir de 2.10^{-4} qu'apparaissent les altérations chromosomiques. Déjà, après un traitement de 2 h par cette concentration, alors que

(*) Séance du 9 mai 1955.

([1]) Mme M. Deysson, *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 650; **238**, 1954, p. 145 et 378; **239**, 1954, p. 1835.

([2]) *Experientia*, **7**, 1951, p. 378 et *Nature*, **168**, 1951, p. 1045.

l'index mitotique reste élevé (63,3 ‰) et qu'on observe une accumulation des stades du début de la mitose, apparaissent quelques télophases anormales : certaines sont dépourvues de phragmoplaste; d'autres présentent un pont chromosomique résultant de phénomènes d'agglutination (13 %). Si le traitement continue, on voit, en outre, à partir de 4 h, quelques fragmentations de chromosomes ana- ou télophasiques (*fig.* 6); après 24 h, l'activité mitotique reste importante, mais la fréquence des agglutinations et fragmentations n'est pas augmentée. Si le traitement est interrompu après 24 h, et les bulbes reportés sur liquide de Knop au demi, l'allongement des racines continue, après formation d'une légère tuméfaction subterminale; 48 h plus tard, on observe encore de rares ponts chromosomiques provenant d'agglutinations chez quelques ana- et télophases.



La concentration de 3.10^{-4} est nettement plus toxique; après 4 h, alors que l'activité mitotique est encore importante (index mitotiques de 72,6 ‰ dans un méristème, de 62,6 dans un autre) et qu'il existe une nette accumulation des métaphases (qui représentent 30 % environ des images mitotiques), on observe des fragmentations de chromosomes dans un certain nombre de métaphases (5 %) et d'anaphases, ainsi que quelques ponts anatélophasiques provenant d'agglutinations (*fig.* 3 et 4). Si l'expérience est poursuivie, les racines ne tardent pas à mourir et un examen effectué le lendemain montre des noyaux déformés, coagulés et d'assez nombreuses figures de mitoses abortives (surtout des prophases et métaphases plus ou moins désorganisées, avec chromosomes épars).

Enfin, la concentration de $3,5.10^{-4}$ exerce une action brutale et, après 2 h,

les racines sont flaccides. Les noyaux interphasiques sont légèrement homogénéisés et il reste d'assez nombreuses mitoses abortives (index mitotique, 69,7 ‰) parmi lesquelles on note une diminution de la proportion des télophases (13 %) et la présence de troubles chromosomiques. Ceux-ci consistent surtout en ponts anatélophasiques résultant d'agglutinations [fin tractus (*fig.* 1 et 5) ou pseudochiasma (*fig.* 2)] et, accessoirement, en fragmentations; on observe ainsi des ponts chromosomiques chez 21 % des anaphases et 16 % des télophases et des fragmentations chez 4 % des anaphases et 2 % des télophases.

La guanine exerce donc sur la chromatine une action semblable à celle de l'adénine et même, semble-t-il, plus intense dans les conditions de nos expériences. Ces résultats sont à rapprocher de l'hypothèse de A. Bendich, S. Furst et G. Brown [3], d'après laquelle il existerait un équilibre adénine/guanine dans les acides nucléiques; on s'expliquerait ainsi qu'un excès de l'une ou de l'autre de ces bases puisse produire les mêmes troubles chromosomiques en bloquant le métabolisme nucléique au même stade. Il faut souligner, d'autre part, que, si la guanine et l'adénine agissent d'une manière semblable sur la chromatine, la guanine, contrairement à l'adénine, est totalement dépourvue d'activité mitoclasique.

HISTOGÉNIE EXPÉRIMENTALE. — *Sur la culture du tissu cambial de Lilas* (Syringa vulgaris *L.*). Note (*) de M. **Fernand Barnoud**, présentée par M. René Souèges.

La culture indéfinie de tissu cambial de Lilas a été précédemment obtenue par G. Morel [1] sur milieu contenant de l'acide naphtyl-acétique. Nous avons réalisé la culture de ce tissu sur divers autres milieux et isolé une souche capable de se développer sans apport de substance de croissance.

Les explantats ont été prélevés sur des branches de 2 cm de diamètre, pendant l'hiver (janvier 1953), suivant la méthode de F. Gioelli [2]. Ils ont été placés sur liquide de Knop modifié selon la formule indiquée par P. Nobécourt [3], glucosé à 2 % et gélosé à 1,5 %. A ce milieu de base, nous avons ajouté, dans certaines séries d'expériences, 1 mg/l d'acide indol-acétique. Les cultures ont été placées à la lumière du jour diffuse, en salle conditionnée (20° C, 65 % d'humidité).

---

(3) *J. Biol. Chem.*, 183, 1950, p. 423.

(*) Séance du 9 mai 1955.

(1) *Thèse Docteur ès Sciences*, Paris, 1948.

(2) *Atti Accad. Sc. Ferrara*, 1938.

(3) *Comptes rendus*, 205, 1937, p. 521.

Sur liquide de Knop glucosé gélosé, tous les fragments ont proliféré activement au niveau du feuillet cambial et ont formé à l'extrémité radiculaire un cal volumineux. Sur milieu contenant de l'acide indol-acétique, la prolifération a été beaucoup plus intense, particulièrement dans les assises les plus externes du liber et dans le parenchyme cortical.

Après 42 jours de culture sur milieu à l'acide indol-acétique, on a prélevé des fragments de tissus néoformés qui ont été repiqués en deux groupes A et B. Dans le groupe A, nous avons utilisé le milieu de base additionné d'acide indol-acétique à diverses concentrations (10^{-6}, 5.10^{-7}, 10^{-7}) et, en outre, de 10^{-5} de pantothénate de calcium et de 10^{-6} de méso-inositol, éléments préconisés par Morel pour la culture des tissus d'arbre. Dans le groupe B, les tissus ont été placés sur le milieu de base additionné de 10 % de lait de coco.

Lors du cinquième repiquage (8 décembre 1953), une partie des tissus de la série A, cultivés sur milieu contenant 10^{-7} d'acide indol-acétique, a été placée sur le milieu de base, sans addition d'acide indol-acétique ni d'aucune autre substance de croissance. Ces cultures constituent le groupe C.

Les cultures du groupe A, entretenues sur milieu contenant de l'acide indol-acétique à diverses concentrations, ont manifesté au cours des premiers repiquages une vigueur particulière et une croissance régulière dans toutes les cultures. Plus tard, nous avons supprimé l'acide pantothénique et le méso-inositol sans que les cultures en aient été affectées. Celles-ci se présentent sous forme de masses globuleuses ou hémisphériques de tissus chlorophylliens de consistance très ferme. Elles sont constituées par un parenchyme homogène contenant au cours de la première année des assises génératrices rectilignes étendues, au contact desquelles se différencient des vaisseaux réticulés groupés constituant des aires ligneuses importantes. Par la suite, ces formations se sont raréfiées et ont évolué en petites zones génératrices cyclisées entourant des nodules de cellules ligneuses.

Les cultures du groupe B entretenues sur milieu au lait de coco ont présenté dans les premiers mois de culture la même vigueur, le même aspect extérieur et la même structure que celles du groupe A. A partir du quatrième ou cinquième repiquage, nous avons noté dans quelques cas une modification importante des cultures. La partie de celles-ci en contact avec le milieu devenait brune et spongieuse, sans consistance, présentant une croissance exubérante. Cet aspect n'a jamais été observé dans les cultures entretenues sur milieu contenant de l'acide indol-acétique, même à concentration 10^{-6}. Semblable altération des tissus sous l'influence du lait de coco avait déjà été signalée dans le cas des tissus de Vigne ([4]).

([4]) R. J. GAUTHERET, *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 1320.

Nous n'avons d'ailleurs pas continué l'entretien du groupe B au-delà de juin 1954.

Les cultures du groupe C ont présenté dans les premiers repiquages un développement plus lent que celles des autres groupes. Par la suite, la croissance est devenue régulière, homogène et intense. Les cultures sont massives, globuleuses, formées de tissus fermes, fortement chlorophylliens, constitués par des cellules parenchymateuses régulières, de petite taille; on peut y observer de temps à autre la présence de nodules de cellules ligneuses. Ces cultures constituent une souche qui, après avoir subi 10 repiquages en 17 mois, sur liquide de Knop glucosé gélosé, ne se distingue, ni par son aspect extérieur, ni par sa structure, des cultures du groupe A.

Nous avons donc obtenu avec cette souche de Lilas des résultats comparables à ceux qui ont été obtenus avec les tissus de Rosier par P. Nobécourt ([5]), lequel a effectué en 1945 les premières cultures illimitées des tissus végétaux sur milieu dépourvu de facteur de croissance.

Ajoutons que sur plus de 100 cultures, aucun des trois groupes n'a formé d'organe différencié : pousse, feuille ou racine.

BOTANIQUE. — *Squelette floral de* Pharbitis purpurea *Voigt.*
Note (*) de M. **Jean Motte**, présentée par M. Roger Heim.

La préfloraison du verticille calicinal des Convolvulacées appartient au type quinconcial le plus régulier. Par contre celle de la corolle est convolutive. Cet aspect se complique du fait que les étamines, comme Eichler l'a reconnu sans l'expliquer, répondent souvent à une ordonnance quinconciale superposée à celle du calice, ce qui pourrait suggérer que les pétales n'ont pas la valeur de pièces florales authentiques. J'ai voulu examiner la valeur de cette hypothèse.

La connaissance du squelette vasculaire de la fleur m'a paru, à cet égard, de première importance. Les coupes en série peuvent permettre d'en établir le plan. Mais il faut les reconstruire dans l'espace. J'y suis parvenu en utilisant une technique dont j'exposerai ailleurs les détails. Voici les résultats que la fleur de *Pharbitis purpurea* m'a fournis.

1° Les dix cordons vasculaires constituant le cylindre central de l'axe hypothalamique sont disposés en deux séries, l'une externe (*Fe*) l'autre interne (*Fi*), régulièrement alternes et, corrélativement, isomères. La pentamérie, l'isomérie et l'alternance des cycles floraux est préétablie dans le pédoncule.

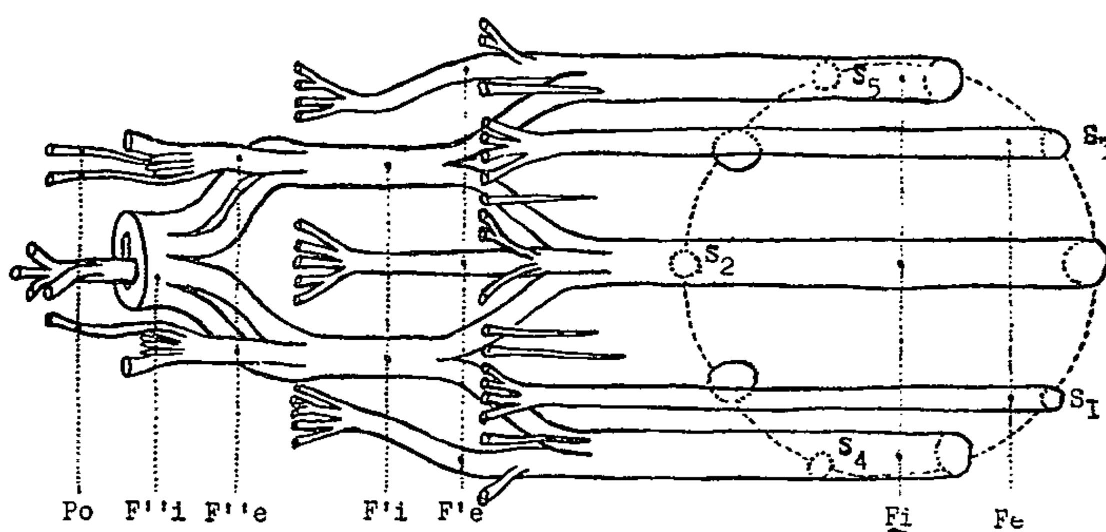
2° Cet étage floral hypothalamique est le premier de quatre étages floraux séparés les uns des autres par trois zones nodales constituées de façon iden-

([5]) *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 817.

(*) Séance du 9 mai 1955.

tique. Chacune de ces zones traduit un double processus d'expansion, puis de condensation.

La *zone d'expansion* correspond, d'une part, à l'épanouissement du cycle vasculaire externe et à son épuisement dans les pièces florales correspondantes, d'autre part, à la trifurcation des troncs du cycle interne.



Des trois faisceaux dus à cette trifurcation, l'un, médian, poursuit sa course sans modifier sa direction et va, au niveau de l'étage suivant, participer à la constitution d'un cycle vasculaire externe. Les autres, latéraux, plongent au contraire en profondeur et divergent, se rapprochant ainsi des pièces homologues issues des troncs voisins.

Ce rapprochement, poussé jusqu'à la fusion, caractérise la *zone de condensation*, grâce à laquelle se restitue une vascularisation formée de deux cycles pentamères, isomères et alternes, issue tout entière du cycle fasciculaire interne de l'étage précédent.

3° Dans chaque étage, les faisceaux externes, organogènes, dépendant d'une même région nodale, correspondent approximativement aux verticilles constitutifs de la fleur :

a. Les faisceaux externes de l'étage hypothalamique (*Fe*) vont, en totalité, aux *sépales*. Il s'y ajoute des faisceaux indépendants réduits à leur portion distale.

b. Les faisceaux organogènes de l'étage immédiatement supérieur *F'e* sont, en principe, ceux de la *corolle*. Toutefois ils donnent, à leur base, des éléments vasculaires qui s'ajoutent à la vascularisation du calice et la complètent.

c. Ainsi qu'on peut s'y attendre, les troncs organogènes du troisième étage (*F''e*) correspondent aux *étamines*, mais pas seulement à elles. Ils fournissent, en effet, de très nombreuses ramifications qui vont irriguer le disque glandulaire hypogyne. En outre, ce même groupe donne les éléments vasculaires pariétaux périphériques de l'ovaire (*Po*).

d. Comme, enfin, on peut le prévoir, puisque le nombre des *carpelles* est réduit à trois, l'expansion nodale de l'étage staminal ne donne que trois paires de troncs internes. Mais ici la condensation de ces troncs est poussée à un

degré tel qu'il n'est plus possible de les distinguer dans l'anneau vasculaire qu'ils constituent (F″*i*). Il est, en tout cas, certain que ces six troncs internes, après s'être étroitement fusionnés en un complexe irrégulier, dégagent, en définitive, trois troncs ovariens. Chacun de ces troncs fournit un faisceau externe, septal, qui irrigue la cloison interloculaire et un cordon vasculaire interne donnant, avant de s'effacer, les faisceaux ovulaires. Chaque ovule se situe, avec l'ovule voisin, fourni par un tronc homologue, dans une des trois cavités carpellaires.

De ces observations, on peut tirer les conclusions suivantes :

I. Chaque verticille est en rapport avec une zone nodale qui lui est propre. Cette zone offre à considérer deux régions successives, l'une d'expansion, correspondant à l'émission verticillaire, l'autre de condensation.

II. La corolle répond à un verticille indépendant et authentique, parfaitement comparable aux autres dans sa structure. Sa préfloraison convolutive, en désaccord avec la disposition quinconciale des cycles entre lesquels elle est insérée, confirme que la préfloraison est indépendante du plan floral. Celui-ci, reposant sur les lois d'isomérie et d'alternance, détermine l'architecture de la fleur. Celle-là traduit des modalités évolutives et exprime, au sein d'un cycle, le développement préférentiel de telle ou telle pièce par rapport aux autres.

III. La vascularisation ovarienne a une double origine. Le bloc ovulifère central répond au cycle carpellaire proprement dit. Il n'a que des rapports de contiguïté avec la paroi ovarienne périphérique dont la vascularisation dépend des troncs vasculaires staminaux.

BIOCHIMIE VÉGÉTALE. — *Séparation des acides uroniques et aldobiuroniques formés dans l'hydrolyse partielle du bois de Pin maritime* (Pinus Pinaster *Soland*). Note de MM. **Adrien Roudier** et **Lucien Eberhard**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

L'étude chromatographique du mélange d'acides uroniques et aldobiuroniques obtenu par hydrolyse partielle du bois de Pin maritime montre que les hémicelluloses de ce bois contiennent des restes d'acides glucuronique et monométhylglucuronique reliés au moins de deux façons différentes à du xylose, des restes d'acide glucuronique reliés à du galactose et des restes d'un acide uronique reliés à du rhamnose.

Nous avons obtenu de bons résultats pour la séparation des acides uroniques et aldobiuroniques libérés dans l'hydrolyse partielle du bois de Pin maritime en combinant la chromatographie sur résine échangeuse d'anions avec la chromatographie sur papier-filtre épais. Le mélange d'uronates et d'aldobiuronates de baryum est obtenu par précipitation à l'alcool de la façon habituelle, après une hydrolyse du bois pendant 15 h par l'acide sulfurique N/2 bouillant, 500 g de sciure extraite préalablement au mélange alcool-benzène donnent ainsi 7,25 g de sels. 5 g de ces derniers

sont dissous dans l'eau et traités par un excès de résine Amberlite IR 100 (H^+). La solution acide obtenue, concentrée par distillation sous vide, est alors absorbée par 6 g de résine Amberlite IR 4 B (OH^-) finement pulvérisée. Le mélange humide résultant est placé au sommet d'une colonne (h = 200 mm, d = 45 mm) de résine Amberlite IR 4 B ($HCOO^-$), tamis 200. Le développement du chromatogramme liquide est effectué par l'acide formique N/10 et les fractions sont recueillies à l'aide d'un collecteur automatique recevant 6 cm^3 de liquide dans chaque tube. La marche du fractionnement est contrôlée par la chromatographie sur papier de prélèvements adéquats.

Certaines des fractions ainsi obtenues étant encore des mélanges sont fractionnées à nouveau par chromatographie de partage sur de larges feuilles de papier Whatman n° 3 (solvant : acétate d'éthyle-acide acétique-acide formique-eau, 9 : 1, 5 : 0, 5 : 2, en volumes).

L'ordre de la séparation est en gros, inversé, dans le deuxième procédé : les acides aldobiuroniques passant avant les acides uroniques dans le cas de la chromatographie sur échangeur d'ion et après ceux-ci dans le cas de la chromatographie sur papier. Mais ceci n'est qu'approximatif et certains des corps présents sont très fortement séparés les uns des autres dans l'une des méthodes alors qu'ils ne le sont pas dans l'autre : c'est le cas, par exemple, des acides monométhyluroniques et monométhyl-aldobiuroniques qui, sur résine, sont mal séparés des acides ne présentant pas de groupe méthoxyle alors qu'ils le sont très bien sur papier. L'acide galacturonique est, d'autre part, bien plus facilement séparé de l'acide glucuronique sur résine que sur papier [1]. Il en résulte qu'il y a un avantage à utiliser successivement les deux techniques.

Le mode opératoire ci-dessus nous a permis de constater la présence des corps suivants dans le mélange étudié : *acide glucuronique* (64 mg, tubes 1041 à 1300 du collecteur automatique, R_{gln} (par rapport à la glucurone sur papier Whatman n° 1 avec le solvant mentionné plus haut) = 0,30; *acide galacturonique* (494 mg, tubes 831 à 1040, R_{gln} = 0,29); *acide monométhyl-o-4* D-*glucuronique* (73 mg, tubes 701 à 830, R_{gln} = 0,84); deux *monométhylglucuronosido-xyloses* (85 mg, tubes 440-540, R_{gln} = 0,54 et 497 mg, tubes 301-400, R_{gln} = 0,39); deux *glucuronosido-xyloses* (22 mg, tubes 440-540, R_{gln} = 0,11 et 35 mg, tubes 440-540, R_{gln} = 0,079); un *glucuronosido-galactose* (59 mg, tubes 440-540, R_{gln} = 0,047); enfin un *uronosido-rhamnose* (86 mg, tubes 272-300, R_{gln} = 0,19) et plusieurs substances non identifiées.

L'acide glucuronique a été identifié par la formation de la glucurone,

---

(1) *Cf.* J. X. Khym et D G. Doherty, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 3199.

l'acide galacturonique (obtenu à l'état cristallisé) par la réaction d'Ehrlich, l'acide monométhyl-*o*-4 D-glucuronique par comparaison chromatographique avec un témoin authentique. Les restes d'acides uroniques liés au xylose et au galactose dans les acides aldobiuroniques ont été identifiés de la même façon après une hydrolyse des acides aldobiuroniques précédée d'une méthanolyse. Les restes de monoses neutres ont été identifiés, après cette hydrolyse, par chromatographie sur papier.

Le monométhylglucuronosido-xylose de $R_{gln} = 0{,}39$ se comporte sur le chromatogramme de papier comme un témoin du (monométhyl-*o*-4 D-glucuronosyl)-*o*-2 D-xylose obtenu par Jones et Wise [2] par hydrolyse du bois de *Populus tremuloides* Michx. et par Gorrod et Jones [3] par hydrolyse des bois de *Pinus silvestris* L. et de *Picea nigra* Michx. Le glucuronosido-galactose de $R_{gln} = 0{,}047$ se comporte comme le β-(D-glucuronosyl)-*o*-6 D-galactose préparé à partir de la gomme arabique [4] et dont la présence a été également constatée par l'un de nous [5] dans les hydrolysats de pailles de céréales et de divers bois. L'acide uronique séparé sur papier après hydrolyse de l'acide aldobiuronique de $R_{gln} = 0{,}19$ ne donne pas de glucurone, il s'agit sans doute d'acide galacturonique; l'acide aldobiuronique en question pourrait ainsi être identique à l'α-(D-galacturonosyl)-*o*-2 L-rhamnose obtenu par hydrolyse de divers mucilages et gommes naturels [6].

Il en résulte que les restes d'acide glucuronique (ainsi que ceux d'acide monométhylglucuronique) sont reliés au moins de deux façons différentes à des restes de xylose dans les hémicelluloses du bois de Pin maritime. Dans la constitution de celles-ci entrent également des restes d'acide glucuronique reliés à du galactose et ceux d'un acide uronique (probablement galacturonique) reliés à du rhamnose. Il est intéressant de constater l'absence d'acides aldobiuroniques contenant du mannose. Il est possible que de petites quantités de tels acides nous aient échappé, mais, de toutes façons, il semble que les mannanes, présentes comme l'on sait en proportions importantes dans le bois des Conifères, ne contiennent, au plus, contrairement aux « xylanes », qu'une très faible proportion de restes d'acides uroniques dans leur molécule.

---

(2) *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 2750, 3389.

(3) *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 2522.

(4) R. D. Hotchkiss et W. E. Goebel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 58, 1936, p. 858.

(5) A. Roudier, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 662, 840; *Bull. Assoc. Techn. Ind. Papetière*, 1954, p. 53; *Thèse*, Paris, 1954.

(6) *Voir* pour la bibliographie sur ce point : R. L. Whistler et L. Smart, *Polysaccharide Chemistry*, Acad. Press, New York, 1953, p. 327 à 330.

PHYSIOLOGIE. — *Essai d'analyse du phénomène d'agénésie de l'œil de la taupe.* Note de M. **Jean Tusques**, présentée par M. Christian Champy.

Dans un travail précédent ([1]) nous avons montré que chez le Rat nouveau-né, l'ouverture de la fente palpébrale, la croissance du cristallin et de la glande lacrymale étaient influencés par la thyroxine qui accélère notablement leur développement.

Nous avons eu l'idée de rechercher si, chez les animaux à œil normalement atrophié et fermé (*Talpa europoea*), un mécanisme analogue n'intervenait pas ([2]).

Or, l'administration de 2 à 4 mg de thyroxine (donnée à boire au compte-gouttes à des taupes, pendant 14 à 19 jours) — noter que c'est une dose forte — amène l'ouverture de la fente palpébrale (d'environ 1,5 mm) alors qu'elle est, dans les cas naturels où elle est par exception visible, de 0,75 mm au maximum. Le diamètre du globe oculaire passe de 0,9 à près de 2 mm. Nous avons fait une étude microscopique de ce phénomène.

Cette étude confirme nettement l'action morphogène de la thyroxine sur l'œil. La comparaison est faite entre un témoin à ouverture de l'œil maximale et un thyroxiné.

Outre la protrusion de l'œil et l'augmentation de diamètre caractérisant ce dernier, on note :

1° Une augmentation de volume du cristallin dont l'épaisseur double. Le cristallin entièrement cellulaire chez les témoins, devient fibreux chez les thyroxinés où la fente cristallinienne persiste néanmoins.

La cornée perd le caractère kérato-conique caractéristique de la taupe et prend la courbure de la cornée d'un mammifère ordinaire. La chambre antérieure perd aussi son amplitude excessive caractéristique de la taupe.

La rétine optique paraît augmentée de volume mais l'étude détaillée montre qu'il s'agit ici plutôt de gonflement que de croissance vraie il n'y a pas de mitoses. Le nerf optique n'est pas modifié.

Les variations de la cornée et du cristallin sont sans commune mesure avec les variations légères observables chez la taupe normale.

La sensibilité à la thyroxine paraît donc se localiser aux régions non nerveuses de l'œil.

La sensibilité de l'œil de taupe est moins forte que chez les autres mammifères adultes; elle est de même ordre que celle des rats nouveau-nés.

Il paraît donc évident que l'agénésie oculaire de la taupe correspond à une diminution de la sensibilité de l'œil à une action hormonale, mais

([1]) J. Tusques, *C. R. Soc. Biol.*, 146, p. 729.

([2]) J. Tusques, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2562.

non à une disparition totale de cette sensibilité puisque de très fortes doses agissent encore.

Ces faits expliquent un phénomène paradoxal : l'existence d'une rétine et d'un nerf optique normaux chez la Taupe dont l'œil est agénésique. Chez les mammifères, les parties nerveuses de l'œil ne sont pas sensibles à la thyroxine, seules les parties sensibles sont agénésiques chez la Taupe.

Nous entrevoyons le mécanisme d'une régression oculaire qui, chez la Taupe, n'en est qu'à son début : la diminution de la sensibilité des zones sensibles à une hormone morphogène.

NEUROPHYSIOLOGIE. — *Biopotentiels du soma neuronique géant étudiés par dérivation intranucléaire.* Note de M[me] **Angélique Chalazonitis-Arvanitaki** et M. **Nicolas Chalazonitis**, transmise par M. Albert Policard.

La microélectrode, avançant par poussées successives le long du rayon cellulaire, suscite dans le somatoplasme des pointes de faible amplitude. En pénétrant dans le noyau, elle accuse une négativation de plusieurs dizaines de millivolts et y déclenche une série de pointes de 50 à 70 mV caractérisées par l'ampleur de la phase de négativité qui leur est consécutive.

Dans le soma géant du ganglion viscéral d'*Aplysia punctata*, la microdérivation des potentiels fut effectuée sous contrôle microscopique à différents niveaux le long du rayon cellulaire, depuis les premières couches périphériques du somatoplasme jusqu'au fond du volumineux noyau ([1]).

Après la perforation du conjonctif et l'atteinte de la première couche somatoplasmique, la microélectrode avance par poussées successives de 15 à 20 μ, constituant autant de stimuli mécaniques locaux. Les premières portant dans le somatoplasme y déterminent une série de pointes positives de 5 à 15 mV (*fig.* 3). Aux poussées consécutives plus profondes, la microélectrode se négative de 20 à 30 mV en même temps que se déclenche une série de pointes maximales de 50 à 70 mV dont la configuration se caractérise par l'ampleur de la phase consécutive négative. Si la microélectrode est immobilisée à ce niveau, la fréquence des pointes décroît progressivement, puis se forment des groupes que séparent des oscillations sous-liminaires (*fig.* 5). Si, après le déclenchement de la série de pointes maximales on continue à faire avancer la microélectrode encore de 30 à 60 μ celle-ci accuse une repositivation en même temps que l'amplitude des pointes tombe à la valeur réduite, enregistrée lors de l'avancement initial dans le somatoplasme.

Ces constatations oscillographiques que reproduisent les figures 3 et 4 suggéraient respectivement la pénétration de la microélectrode dans

([1]) N. Chalazonitis et A. Arvanitaki, *Bull. Inst. Océanogr.*, 1951, n° 996, p. 1.



Fig. 1. Fig. 2.

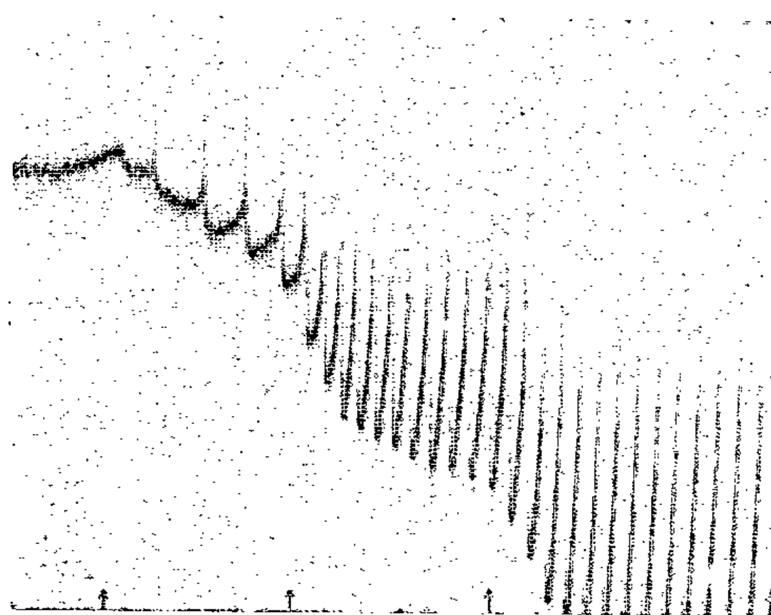


Fig. 3.

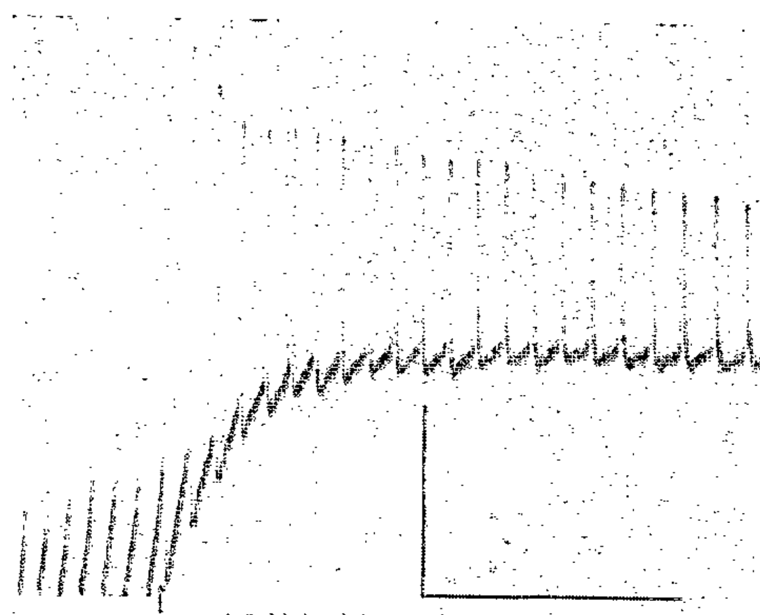


Fig. 4.

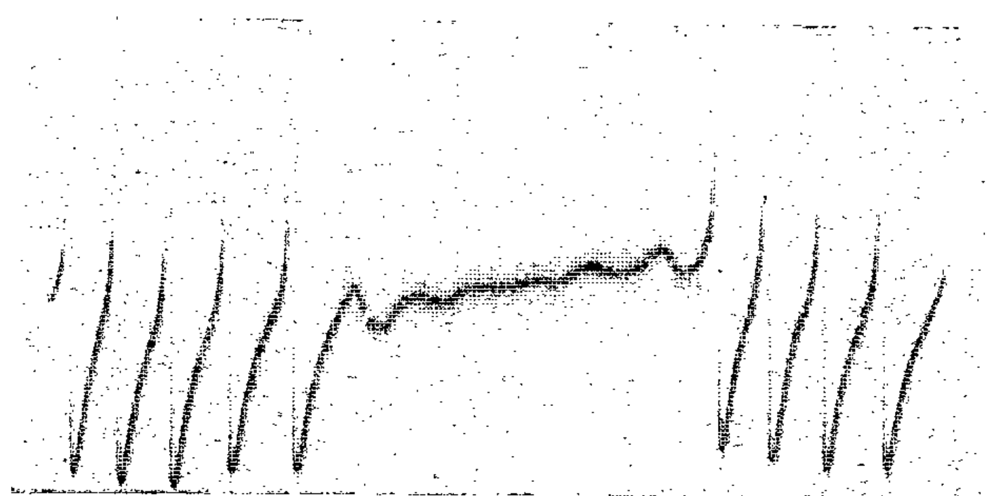


Fig. 5.

Fig. 1. — Pénétration *in vivo* d'une micropipette dans le noyau d'un soma d'*Aplysia punctata*. Le soma était ici partiellement isolé du ganglion viscéral afin de permettre la vision de la micropipette, sans éclaircissement par la potasse. Échelle : 100 μ.

Fig. 2. — Pénétration de la micropipette dans le somatoplasme, tangentiellement au noyau.

Fig. 3. — Une première poussée de 20 μ de la microélectrode dans le somatoplasme, y suscite une série de pointes d'amplitude réduite. Après les deux poussées consécutives et pénétration dans le noyau négativation et initiation des pointes maximales, caractéristiques de la réponse nucléaire. Les flèches signalent les poussées.

Fig. 4. — Après un intervalle de 0,5 s. suite de l'enregistrement de la figure 3. Après nouvelle poussée de la microélectrode et passage du noyau au somatoplasme, positivation et pointes réduites. Échelles : 0,5 s et 15 mV, communes aux figures 3, 4, 5.

Fig. 5. — Évolution de l'activité nucléaire.

l'espace nucléaire puis sa sortie dans le somatoplasme. Afin de contrôler la position intracellulaire de la microélectrode, nous l'avons introduite latéralement dans un soma périphérique du ganglion jusqu'à obtention des pointes maximales; après quoi, l'éclaircissement sur place du conjonctif et du protoplasme à la potasse à 5 %, permit d'observer (100 diamètres), que la microélectrode se situait bien dans le noyau. Par contre, dans les cas où la pénétration n'avait déterminé que des pointes d'amplitude réduite l'examen montra que la microélectrode n'avait cheminé que dans la calotte somatoplasmique laissant intacte la membrane nucléaire.

CYTOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *A propos de l'influence exercée par des extraits de cordon ombilical humain sur la croissance de fibroblastes embryonnaires cultivés* in vitro. Note de MM. **Étienne Lasfargues**, **Philippe Daniel** et **Albert Delaunay**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les auteurs se sont efforcés de préciser la nature du ou des principes qui, dans les extraits de cordon ombilical humain, sont capables de stimuler la croissance, *in vitro*, des fibroblastes embryonnaires de poulet. Ils ont été conduits à souligner l'importance, en ce domaine, de l'acide hyaluronique.

Quels sont les principes actifs qui, dans les extraits de cordon ombilical humain, sont en mesure de stimuler si nettement la croissance des fibroblastes embryonnaires de poulet cultivés *in vitro* (1) ? Nous avons essayé de répondre à cette question par toute une série de recherches que nous voudrions, ici, présenter brièvement.

Techniques. — Pour la préparation de l'extrait brut de cordon, la mise en route et l'examen au micromètre oculaire des cultures de tissus, techniques absolument identiques à celles utilisées précédemment. Nos expériences ont porté, au total, sur plus de 200 cultures. Tour à tour, nous avons étudié l'action sur la croissance des cellules d'un extrait de cordon dialysé, des protéines du cordon précipitées par l'acide acétique, enfin d'une solution d'acide hyaluronique préparée extemporanément. Nous avons revu l'action de l'hyaluronidase.

1° *Extrait de cordon dialysé.* — 3 ml d'un extrait de cordon brut, dilué au 1/10e, sont mis à dialyser dans un sac de cellophane contre du Ringer glucosé (1 g de glucose par litre) pendant 10 jours. L'extrait est alors repris par son volume d'une solution de Tyrode, ceci pour éviter les effets nocifs dus à la perte du bicarbonate. L'action du produit ainsi préparé est étudiée sur cultures de tissu, comparativement avec celle d'un autre échantillon de l'extrait de cordon, également dilué mais non dialysé.

2° *Protéines de l'extrait précipitées par l'acide acétique.* — A 1 ml d'extrait de cordon est ajouté 1 ml d'acide acétique à 1 % (le pH du milieu descend alors à 4). Un précipité se forme. Il est lavé trois fois par de l'acide acétique à 1 %. Après un quatrième lavage, rapide, par la solution de Tyrode, le précipité est finalement mis à dissoudre dans 2 ml de solution de Tyrode (pH final 7,5). Toutes ces opérations sont faites à 0°.

(1) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 457.

3° *L'acide hyaluronique purifié commercial.* — Notre préparation contenait 6 mg d'acide par millilitre de Tyrode (on admet que 6 à 8 % du poids sec du cordon sont constitués par de l'acide hyaluronique). La croissance des cultures dans cette solution fut comparée à celle provoquée par un extrait de cordon dilué au 1/10ᵉ.

4° *Hyaluronidase.* — Nouvelles préparations commerciales. L'enzyme a été ajouté à un extrait de cordon dilué au 1/20ᵉ ou à notre solution d'acide hyaluronique de façon à obtenir finalement 90 unités turbidimétriques par millilitre (ces 90 unités correspondaient à 1 mg de matière protéique). Avant la mise en culture, les mélanges extraits de cordon ou acide hyaluronique + hyaluronidase séjournaient 1 h à 37°.

Résultats. — Ils sont fondés sur l'accroissement de la surface des cultures en fonction du temps. Examen poursuivi jusqu'au 4ᵉ jour. Pas de repiquages.

1. *L'extrait de cordon dialysé* stimule la croissance des fibroblastes un peu moins que l'extrait brut. Mais son influence reste encore très nette (rapport de croissance = 1,4). Les facteurs actifs ont donc, pour la plupart, un haut poids moléculaire.

2. *Les solutions de protéines précipitées* au préalable par l'*acide acétique* sont demeurées inactives. Croissance des fibroblastes identique en leur présence ou en présence d'une simple solution de Tyrode. Mais peut-être y-a-t-il eu dénaturation des protéines sous l'action de l'acide.

3. Les fragments de myocarde embryonnaire mis dans notre solution d'*acide hyaluronique* ont donné lieu, en revanche, à une migration extrêmement belle des fibroblastes, presque aussi belle que celle provoquée par l'extrait de cordon lui-même. Rapprochons de ce résultat celui de Kulonen d'après lequel l'acide hyaluronique stimulerait aussi la croissance des têtards ([2]). A remarquer aussi que, dans le milieu de culture, l'acide hyaluronique a produit assez souvent, peut-être par combinaison avec des protéines, des précipités granulo-filamenteux peu réfringents.

4. Même en utilisant des doses 50 fois plus fortes, nous n'avons pu — sans savoir pourquoi — confirmer nos précédentes observations avec l'*hyaluronidase.* Que ce soit vis-à-vis de notre extrait de cordon ou même de notre solution d'acide hyaluronique, aucun effet n'a été produit par les nouveaux échantillons d'enzyme mis en œuvre.

Sans doute, il serait prématuré d'affirmer d'après nos résultats, qu'en ce qui concerne la croissance des tissus *in vitro*, le seul principe actif dans les extraits de cordon est l'acide hyaluronique. Peut-être interviennent aussi des polypeptides. Au sujet de l'acide chondroïtine-sulfurique, rappelons que Balazs et Holmgren ont montré que ce corps, loin de la stimuler, freine au contraire la croissance des tissus *in vitro* ([3]). Toutefois, dès maintenant, on peut estimer qu'il y aurait intérêt à faire entrer l'acide hyaluronique dans la composition de divers milieux synthétiques et à considérer, plus

([2]) *Acta path. et microb. Scand.*, 1952, 31, p. 225.
([3]) *Proc. Soc. exp. Biol. Med.*, 1949, 72, p. 142.

sérieusement encore que par le passé, l'influence du même principe sur le développement de certaines tumeurs malignes qui le recélent en assez grande quantité.

BIOLOGIE. — *Complément à l'étude des pigments caroténoïdes de la carapace du Crabe* Carcinus mænas *Pennant.* Note de M. **Roland Lenel**, présentée par M. Louis Fage.

Nous avons signalé dans une Note précédente [1] la présence, dans la carapace de *Carcinus mænas*, d'un pigment caroténoïde hypophasique ayant une courbe d'absorption à deux maxima, vers 455 et 473 mμ dans l'hexane. L'aspect du chromatogramme sur alumine commerciale hydratée à 50 °/₀₀ et la forme particulière de la courbe spectrophotométrique nous faisaient prévoir dans ce cas un mélange de deux caroténoïdes de propriétés très voisines, et impossibles à séparer dans les conditions utilisées alors. Nous avons poursuivi cette étude en modifiant les méthodes d'extractions et d'analyses.

Dès le début des recherches sur les pigments des Crustacés, certains auteurs ont montré que la couleur bleue du Homard, verte ou brune des Crabes, était due à la présence, dans la carapace, d'un complexe caroténoïde-protéine de constitution probablement variable selon la couleur et l'espèce des animaux. Ce complexe est soluble dans l'eau ou dans une solution étendue de certains sels, SO_4Am_2 par exemple; par différents agents, on peut précipiter le pigment libre de sa solution.

En conséquence, nous avons pulvérisé des carapaces de Crabes avec un broyeur cellulaire dans une solution à 35 % de SO_4Am_2; après plusieurs jours de macération, le filtrat obtenu est légèrement bleuté. Une partie du complexe est donc dissoute dans la solution. Par action de l'acétone, il y a précipitation de la protéine et libération du pigment; le solvant se colore en rouge orangé. On extrait le pigment par la technique habituelle avec l'éther de pétrole et on fait la courbe d'absorption au spectrophotomètre. On obtient une courbe à un seul maximum : 470 mμ dans l'hexane; ce pigment est hypophasique et se transforme en astacine par saponification, il s'agit donc d'astaxanthine non estérifiée dans ce cas.

En traitant ensuite le résidu de carapace par l'acétone, tout le pigment restant se dissout immédiatement, même sans action préalable de HCl. On retrouve alors des résultats identiques à ceux des expériences antérieures : pigment à caractère hypophasique, impossible à fragmenter sur

(1) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1090.

colonne d'alumine ayant une courbe à deux maxima, vers 455 et 473 mμ dans l'hexane.

C'est alors que nous avons utilisé pour la séparation chromatographique une alumine « standardisée d'après Brockmann ». Sur une colonne de ce produit brut, le pigment total extrait d'une carapace en solution dans l'éther de pétrole est entièrement adsorbé sous forme d'une zone orangé-rose en haut de la colonne; aucune bande colorée ne traverse l'alumine, ce qui vérifie une fois de plus l'absence de β carotène dans cette partie du Crabe. Si on élue avec une solution d'éther de pétrole à 1 % de méthanol, il se détache une légère zone jaune extrêmement lente à descendre; l'élution ne se fait bien et complètement que par l'éther de pétrole saturé de méthanol. On recueille alors une solution jaune d'or. A ce moment, il reste sur la colonne une zone rose violacé qui est éluée, soit par l'éther de pétrole saturé de CH_3COOH, soit par le méthanol à 5 % potassique.

Le pigment jaune, selon les carapaces étudiées, est souvent entièrement hypophasique et quelquefois très peu épiphasique; après saponification, il est totalement hypophasique mais sa courbe d'absorption n'est pas modifiée par ce traitement : elle présente toujours trois maxima à 422, 444, 473 mμ dans l'hexane et à 429, 455, 483 mμ dans le chloroforme. Ces propriétés sont celles de la xanthophylle. Quant au pigment rose sur la colonne, et orange en solution, on lui retrouve toutes les caractéristiques de l'astaxanthine.

La recherche des agents provoquant la teinte très rouge du plastron sternal et des membranes articulaires de certains Crabes nous a donné des résultats absolument identiques.

Remarquons en outre les faits suivants :

— En faisant agir directement l'acétone sur une carapace fraîche, on recueille dans la solution beaucoup de xanthophylle, très peu d'astaxanthine et il faudra l'action de H Cl pour recueillir le reste du pigment.

— Par action de SO_4Am_2, on a vu que l'on obtenait uniquement de l'astaxanthine dans la solution et que le reste du pigment était recueilli aisément ensuite, directement par l'acétone.

— Si on décalcifie au préalable la carapace par H Cl, on obtient par l'acétone la totalité des deux pigments en mélange.

— Enfin, on a constaté que de vieilles exuvies laissées très longtemps à l'air ne contenaient plus que très peu de xanthophylle, ce qui n'est que très rare pour des carapaces fraîches.

Tout ceci montre bien que la xanthophylle est très soluble dans l'acétone mais qu'elle est assez facilement et rapidement détruite, que le complexe astaxanthine-protéine est hydrosoluble et que les deux pigments doivent être retenus sur le CO_3Ca de la carapace par des phénomènes d'adsorption

chromatographique plus forts pour l'astaxanthine que pour la xanthophylle, phénomène identique à ce qui se produit sur colonne d'alumine.

Conclusions. — Le pigment signalé précédemment dans la carapace de *Carcinus mænas* est en réalité le mélange de deux caroténoïdes de propriétés chromatographiques très voisines : la xanthophylle et l'astaxanthine. La diversité de teintes des Crabes résulte des teneurs relatives de ces deux substances et, comme le suggère T. W. Goodwin (²), de la structure variable du complexe pigment-protéine.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Délipidation du sérum par l'oxalate de calcium.* Note de MM. **Meier Burstein** et **Jean Samaille**, présentée par M. Léon Binet.

Dans une Note précédente (¹), nous avons montré que les particules d'oxalate de calcium fraîchement préparé adsorbent certains constituants non dialysables du sérum. Nous avons constaté depuis qu'il s'agit avant tout des lipides dont la presque totalité est retenue par le précipité d'oxalate. Voici quelques chiffres concernant les lipides totaux extraits par le mélange méthylal-méthanol (méthode de Delsal) : sérum humain non adsorbé, 6 g/l; adsorbé par oxalate de calcium à 2,5 %, 3 g/l; adsorbé par oxalate de calcium à 5%, 1,40 g/l et à 10%, 1 g/l. En même temps le taux du cholestérol baisse de 2 à 0,40 g/l. Le plasma citraté et les fractions III et IV_1 de Cohn sont également délipidés par l'oxalate de calcium fraîchement préparé; notons à ce sujet que le précipité d'oxalate conservé depuis plusieurs jours perd en grande partie son pouvoir délipidant (²).

Les lipides adsorbés peuvent être extraits à partir du précipité par les mélanges méthylal-méthanol, ou éther-éthanol; par contre, avec le méthylal seul, ou l'éther seul, on ne peut extraire qu'une partie des lipides, 50 % environ, et ceci même après dessiccation du précipité sous vide, à la température de la chambre. Il semble donc que les lipides soient adsorbés sous forme d'un complexe lipo-protidique.

En même temps que les lipides, le précipité d'oxalate de calcium retient

(²) *The Comparative Biochemistry of The Carotenoids*, Chapman et Hall, London, 1952, p. 171.

(¹) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1158.

(²) Les détails techniques de la délipidation sont les suivants : à 40 cm³ d'oxalate de sodium 0,1 M on ajoute 4 cm³ de Cl_2Ca M; le précipité séparé après centrifugation est resuspendu dans 5 cm³ de sérum (ceci correspond à une concentration d'oxalate de calcium d'environ 1 g par 10 cm³ de sérum). Après 15 mn de contact avec agitation, le sérum est séparé par centrifugation.

certaines protéines ([3]). L'électrophorèse optique montre qu'il s'agit des globulines, et plus particulièrement des α et β globulines.

Les sérums fortement lipémiques et qui paraissent de ce fait lactescents (lipémie post-prandiale, néphrose lipoïdique, lipémie post-hémorragique chez le lapin, lipémie spontanée chez la poule) sont clarifiés après adsorption par l'oxalate de calcium; on note en même temps une baisse considérable de la lipémie (baisse de 18 à 6 g/l après adsorption d'un sérum lipémique de poule par l'oxalate de calcium à 10 %.) Notons à ce sujet, que le phosphate tricalcique, l'hydroxyde d'aluminium, le sulfate de baryum, le gel de silice, la terre d'infusions et le kaolin ne clarifient pas les sérums lipémiques et n'adsorbent qu'une faible fraction des lipides. Par contre, nous avons pu confirmer à la suite de Nikkila et Oker Bloom ([4]) le pouvoir délipidant de la bentonite.

Conclusions. — L'oxalate de calcium fraîchement préparé adsorbe la presque totalité des lipoprotéines sériques et clarifie les sérums lactescents.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Étude préliminaire sur le métabolisme du p-amino-phénylsulfamide* in vivo. Note (*) de M. **Fernand Boyer**, Mlles **Micheline Saviard** et **Monique Dechavassine**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Le *p*-aminophénylsulfamide, administré *per os*, est retrouvé dans l'urine sous forme inchangée et sous les trois formes d'acétylation possibles.

Depuis les travaux de Marshall et coll. ([1]) on sait que le *p*-aminophénylsulfamide (APS), administré *per os* à l'Homme et au Lapin, se retrouve dans l'urine sous forme inchangée et sous forme acétylée sur l'amine (N^4).

Au moyen de la chromatographie sur papier de l'urine de rats traités avec de l'APS, on trouve deux substances nouvelles qui ne correspondent pas à l'APS N^4 acétylé.

Technique. — Des rats blancs de 100 g environ reçoivent, *per os*, 100 mg d'APS. L'urine de ces animaux est recueillie pendant 24 h.

Le papier Arches 302 est utilisé en chromatographie descendante avec le système de solvants suivants :

([3]) Après adsorption par oxalate de calcium à 10 %, le taux des protéines sériques baisse de 70 à 55 g/l.

([4]) *Sciences*, **116**, 1952, p. 685.

(*) Séance du 9 mai 1955.

([1]) E. K. Marshall Jr, W. C. Cutting et K. Emerson, *Science*, **85**, 1937, p. 202. (Acétylation du *p*-aminophénylsulfamide dans l'organisme animal).

A. N-butanol, ammoniaque, eau (12, 3, 15);
B. N-butanol, acide acétique, eau (12, 1, 12);
C. N-butanol, éthanol, eau (4, 1, 1).

On révèle, directement avec le réactif d'Ehrlich ou après hydrolyse acide et diazotation, avec la naphtyldiéthylpropylènediamine.

Résultats. — Après avoir révélé avec le réactif d'Ehrlich, on observe la présence de quatre taches qui, dans le solvant A, présentent respectivement les R_f de : 0,08 (I), 0,15 (II), 0,4 (urée), 0,57 (APS).

Les taches I et II n'existent pas dans l'urine d'animaux témoins.

Après hydrolyse et diazotation, on observe la présence de cinq taches dont les R_f sont : 0,08 (I), 0,15 (II), 0,35 (III), 0,57 (APS), 0,73 (IV).

Si cette même urine est soumise à l'hydrolyse acide (H Cl N/2, 1 h à 100°) avant d'être chromatographiée, on ne retrouve que de l'APS.

Essai d'identification. — La tache I existe en quantité très faible; elle n'a pu être identifiée.

L'identification de la tache II fera l'objet d'une prochaine publication. Il s'agit d'APS N^1 acétylé.

La tache III a le même R_f que l'APS acétylé en N^1 et N^4 dans les trois systèmes de solvants A, B, C, et la tache IV, le même R_f que l'APS N^4 acétylé.

Chez l'Homme et différents mammifères on retrouve ces mêmes produits en quantités variables [dosages selon la technique de D. R. Jones et S. Wignal ([2])].

TABLEAU (*).

	Homme.	Chien.	Lapin.	Rat.	Souris.
APS N^1 acétylé	5	15	1	5	4
APS N^1 et N^4 acétylé	0	0	9	2	0
APS	60	85	45	80	71
APS N^4 acétylé	35	0	40	10	25

(*) Les chiffres sont exprimés en pour cent de la quantité totale déposée sur le chromatogramme.

Conclusion. — Contrairement à l'opinion de Marshall et coll., l'élimination de l'APS conjuguée ne se fait pas uniquement sous forme d'APS N^4 acétylé, mais en quantités variables suivant l'espèce animale considérée et sous les trois formes d'acétylation possibles : monoacétylation sur l'N^1; monoacétylation sur l'N^4; diacétylation à la fois sur N^1 et N^4.

([2]) *Nature*, 175, n° 4448, p. 207 (Acétylation du sulfamide dans les plantes).

PHYSIQUE BIOLOGIQUE. — *Étude de la synthèse des protéines par les fragments cellulaires de* B. coli. II. *Synthèse de la succinodéshydrogénase.* Note de MM. **Julius Marmur, Bention Nisman** et Mlle **Marie-Louise Hirsch**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Dans une Note antérieure (1) nous avons vu que les fragments bactériens de *B. coli* incorporent les acides aminés quand ils sont incubés avec un substrat approprié et une source énergétique telle que l'ATP ou l'AMP. L'objet de cette Note est de montrer le parallélisme existant entre l'incorporation et la synthèse d'une protéine spécifique : la succinodéshydrogénase.

L'incorporation de la valine C^{14} incluse dans un mélange de 19 autres acides aminés [réaction I (1)] est une réaction irréversible. Cette irréversibilité est caractérisée par le fait que la valine C^{14} ne s'échange pas avec la valine C^{12} ou l'isoleucine C^{12}. Étant donné que l'incorporation irréversible ne s'effectue qu'en présence d'un ou de plusieurs substrats spécifiques, nous avons recherché la corrélation possible entre la nature du substrat et celle de la protéine spécifique pouvant être synthétisée. La variabilité de nos résultats concernant plusieurs enzymes tels que : l'isocitrique déshydrogénase, la glucose-6-phosphate déshydrogénase, etc. nous a finalement incité à orienter nos recherches sur la succinodéshydrogénase.

Rôle du substrat. — Le tableau montre que l'optimum de l'activité succinodéshydrogénasique est obtenu en présence du couple de substrats pyruvate + succinate ou citrate. Aucun de ces substrats pris séparément ne permet une activité succinodéshydrogénasique appréciable. Les hexoses phosphorylés ne remplacent pas le couple pyruvate + succinate et par conséquent n'ont pas d'effet sur la synthèse de la succinodéshydrogénase. Notons que le taux de l'incorporation de la valine C^{14} (réaction I) est aussi plus élevé en présence de pyruvate + succinate.

Rôle de l'ATP. — La synthèse de la succinodéshydrogénase aussi bien que l'incorporation dépendent de la présence d'*ATP* (adénosyl-tri-phosphate). Le remplacement de l'*ATP* par l'*AMP* (adénosyl-mono-phosphate) ne permet pas la synthèse de l'enzyme, dans le cas du couple pyruvate + succinate.

Dépendance du coenzyme A (CoA). — L'activité enzymatique aussi bien que l'incorporation irréversible dépendent de la présence du coenzyme A.

L'incorporation irréversible ainsi que la synthèse de la succinodéshydrogénase sont sensibles aux mêmes inhibiteurs : la chloromycétine (200 μg), la pénicilline (500 U/ml).

Action de la ribonucléase (RNase) *et de la désoxyribonucléase* (DNase). — L'inhibition de la synthèse de la succinodéshydrogénase (comme celle de

(1) B. Nisman, M.-L. Hirsch et J. Marmur, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1939.

l'incorporation irréversible) par la DNase et la RNase, ne se manifeste qu'après traitement préalable des fragments cellulaires par ces deux enzymes. Dans les deux cas, le rétablissement de l'activité enzymatique a pu être obtenu par l'addition de ribo ou désoxyribonucléotides, tandis que les acides nucléiques de la souche homologue se sont avérés inactifs. Ces résultats confirment entièrement ceux de Gale (2) concernant le rôle des acides nucléiques dans la synthèse des protéines.

Pour les conditions concernant l'incorporation irréversible de la valine C^{14}, *voir* (1). Les fragments cellulaires après incubation dans les conditions décrites (1) sont centrifugés à 10 000 T/M dans une centrifugeuse Sorval SSI, resuspendus dans du tampon phosphate 0,05 M pH 7 et testés pour l'activité succinodéshydrogénasique dans un système contenant : 30 μM succinate de K + 50 μM tampon phosphate pH 8 + 10 mg de chlorure de triphényltétrazolium (CTT) + 4 μM SO_4Mg. Le volume final est complété à 3 ml avec de l'eau. Les tubes sont désaérés par un courant de N_2, et incubés à 37°C. Temps d'incubation : 30-60 mn. En fin de réaction on ajoute 0,5 ml d'acide trichloracétique à 30 % + 10 ml d'acétone. Le mélange est refroidi et centrifugé. La coloration du CTT réduit est lue dans le photomètre Meunier à 490 mμ. L'activité est exprimée en unités arbitraires : une unité succinodéshydrogénasique = 1 μM de CTT réduit par milligramme d'azote protéique et par heure.

	Incorporations C/M.		Synthèses (unité/heure).		
Effecteurs.	I.	II.	I.	II.	III.
Amino-acides + valine C^{14} (AA)	258	–	–	–	–
AA + ATP	483	–	–	–	–
AA + ATP + pyruvate	633	582	0	0	0
AA + ATP + pyruvate + succinate	833	773	3	–	5,34
AA + AMP + pyruvate + succinate	–	500	0	0,32	2,58
AA + ATP + succinate	200	–	0	0	0
AA + ATP + citrate	–	440	–	–	–
AA + ATP + pyruvate + citrate	–	1030	0,72	4,8	3,45
AA + AMP + pyruvate + citrate	–	675	0	0	5,04
AA + ATP + pyruvate + succinate + chloromycétine	0	0	0	0	0
Idem + pénicilline	–	70	0	0	0
Idem + RN ase	–	–	0	–	0
Idem + DN ase	–	–	0	–	0

PHARMACOLOGIE. — *Influence du régime alimentaire sur la toxicité aiguë de la chlorpromazine* (1) *chez la Souris*. Note (*) de Mme **Simone Courvoisier** et M. **Charles Cosar**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'un des principaux problèmes dans le domaine de la pharmacologie est celui de l'obtention de résultats constants dans la détermination de la toxicité

(2) E. F. Gale, *Symp. aminoacid metabolism.*, John Hopkins, 1955, p. 172.

(*) Séance du 9 mai 1955.

(1) Chlorpromazine : chlorhydrate de chloro-3 (diméthylamino-3′ propyl)-10 phénothiazine.

aiguë des produits expérimentés. Dans le cas particulier de la chlorpromazine [2], nous avons observé des variations inattendues de la toxicité aiguë selon les groupes de souris employées pour effectuer cette détermination. C'est ainsi que, depuis 1950, année des premiers essais, la dose mortelle pour 50 % des sujets (DL_{50}) par voie intraveineuse est passée de 50 mg/kg à 85 mg/kg [3]. Cette inconstance des résultats s'est manifestée également dans les déterminations de toxicités par voie sous-cutanée. Nous avons donc recherché quelle pouvait être la cause de ces variations dont on ne pouvait rendre responsables ni des écarts d'âge ou de poids importants, ni des différences de lignée du matériel animal utilisé.

Comme le montrent les essais dont les résultats sont rapportés dans le tableau ci-dessous, nous avons trouvé que les variations de toxicité observées étaient imputables à des différences dans le régime alimentaire des animaux (« Swiss mice ») utilisés.

Régime alimentaire.	Age en jours.	Poids moyen des souris (g).	DL_{50} g/kg s. c.
Provende M. 25 Sorolabo [4]	90 à 100 [6]	19,9 (17-23)	0,430
Alimentation empirique [5]......	90 à 100 [6]	24,1 (20-26)	0,175
Provende M. 25 Sorolabo [4]	53 à 55	16,5 (13-19)	sup. à 0,350
Alimentation empirique [5]......	53 à 55	20,4 (17-22)	0,160
« Ratigène » [4]...............	50 à 56	22 (20-25)	0,400
Alimentation empirique [5]......	50 à 56	15 (13-16)	0,200
Provende M. 25 Sorolabo [4]	35 à 40	18,7 (17-22)	0,465
Alimentation empirique [5]......	35 à 40	18,9 (16-22)	0,180

Ces essais montrent que, quel que soit le poids ou l'âge des souris, la toxicité aiguë de la chlorpromazine est toujours au moins deux fois plus élevée lorsqu'on utilise un régime empirique au lieu d'un régime équilibré.

Nous nous proposons de préciser ultérieurement dans quelle mesure les différences de toxicité observées dans le cas de la chlorpromazine sous l'influence du régime alimentaire se retrouvent vis-à-vis d'autres substances d'activités pharmacodynamiques diverses.

(2) S. Courvoisier, J. Fournel, R. Ducrot, M. Kolsky et P. Koetschet, *Arch. Int. Pharmacodyn.*, **92**, 1953, p. 305.

(3) P. Viaud, *J. Pharm. Pharmacol.*, 6, 1954, p. 361.

(4) Alimentation synthétique équilibrée.

(5) Alimentation empirique composée de pain, de lait entier, de blé et de laitue *ad libitum*. La différence des poids moyens obtenus d'un essai à l'autre témoigne de l'irrégularité dans la réussite de l'élevage lorsque l'alimentation empirique est utilisée.

(6) Dans cet essai, les souris sont nourries, après le sevrage, jusqu'au 50e jour avec la Provende M 25 Sorolabo; puis le lot est partagé en deux fractions égales : l'une reçoit la nourriture empirique et l'autre continue à être nourrie à la même Provende Sorolabo.

PHARMACOLOGIE. — *L'action hypotensive des hydrazinophtalazines est-elle d'origine centrale?* Note de MM. **Henri Schmitt** et **Jacques Gicquel**, présentée par M. Léon Binet.

Injectées par voie intraveineuse, les hydrazinophtalazines provoquent une chute progressive, profonde et durable de la pression artérielle générale, accompagnée de tachycardie. L'origine de cette hypotension est encore obscure.

Elle est attribuée par certains auteurs à une interférence de facteurs vasculaires périphériques avec certaines régulations neurocirculatoires d'origine centrale ([1]), ([2]), ([3]), ([6]). Par contre, d'autres auteurs pensent qu'une diminution de la résistance vasculaire périphérique est seule à l'origine de cette chute de pression ([4]), ([5]).

Il nous a paru intéressant d'étudier l'action de deux hydrazinophtalazines : 1-hydrazinophtalazine et 1.4-dihydrazinophtalazine sur la pression artérielle du chien chloralosé. lorsqu'on les injecte directement dans la citerne sous-cérébelleuse ou dans le troisième ventricule. D'autre part, nous avons étudié également les effets de ces corps sur les réflexes hypertenseurs sinocarotidiens et sur l'hypertension provoquée par excitation centripète du nerf vague ou par injection au niveau des centres de chlorure de potassium.

L'injection intracisternale ou dans le troisième ventricule de doses faibles ou moyennes (0,1 à 1 mg) d'hydrazinophtalazine ou de dihydrozinophtalazine ne provoquent pas de chute appréciable de la pression artérielle. Des doses plus élevées (5 à 10 mg) provoquent une hypotension survenant 10 à 15 mn après l'administration de ces corps, atteignant son maximum en une demi-heure, et se prolongeant plusieurs heures. Mais dans ce cas, nous avons toujours observé une diminution des actions hypertensives de l'adrénaline injectée par voie intraveineuse. Celle-ci témoigne du passage de ces composés dans la circulation artérielle générale.

([1]) H. J. Bein, F. Gross, J. Tripod et R. Meier, *Schweiz. Medez. Woch.*, 83, 1953, p. 338.

([2]) B. N. Craver, W. Barrett, A. Cameron et F. Yonkman, *J. Amer. Pharmac. Assoc.*, 40, 1951, p. 559.

([3]) R. Meier, H. J. Bein, F. Gross, J. Tripod et H. Tuchmann-Duplessis, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 413.

([4]) H. A. Walker, S. Wilson, E. C. Atkins, H. E. Garrett et A. P. Richardson, *J. Pharmacol. Exp. Therap.*, 101, 1951, p. 368.

([5]) A. Stunkart, L. Wertheimer, W. Redrisch et L. Mulcare, *J. Clin. Invest.*, 33, 1954, p. 1047.

Signalons que l'on observe constamment après l'injection de ces corps au niveau des centres une tachycardie, souvent accompagnée d'une légère élévation tensionnelle (6). L'augmentation de la fréquence cardiaque provoquée par ces corps semble relever d'une action directe sur le centre cardioaccélérateur.

De même, l'injection intracisternale ou dans le troisième ventricule de faibles doses (0,1 à 1 mg) de ces corps ne diminue pas l'excitabilité des centres vasomoteurs. Ni l'hypertension provoquée par l'occlusion des carotides communes ou par l'excitation centripète du nerf vague, ni la hausse tensionnelle déterminée par injection intracisternale de chlorure de potassium ne sont diminuées. Seules des doses plus élevées (5 à 10 mg) réduisent les effets des excitations directes ou réflexes des centres vasomoteurs. Avec des doses moyennes on peut saisir une diminution des effets des excitations réflexes, alors que l'injection intracisternale de chlorure de potassium produit la même hypertension.

A doses faibles, l'hydrazinophtalazine ou la dihydrazinophtalazine injectées au niveau des centres vasomoteurs ne touchent pas l'excitabilité de ceux-ci. Ce n'est qu'avec des doses élevées que l'on constate une diminution des effets de leur excitation. L'action hypotensive provoquée par ces corps, aux doses employées en thérapeutique, ne peut être attribuée à une action sur les centres.

PHARMACODYNAMIE. — *Sur la toxicité de l'isovanilline et de l'éthylisovanilline.* Note (*) de M. **Fernand Caujolle** et Mlle **Denise Meynier**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

L'isovanilline est isomère de la vanilline et de l'orthovanilline, dont nous avons antérieurement étudié la toxicité (1), (2); l'homologue éthylé de l'isovanilline, appelé improprement éthylisovanilline, est isomère de l'éthylvanilline et de l'éthylorthovanilline, déjà considérées (2), (3).

Suivant les techniques mises en œuvre dans les travaux cités en référence, nous avons étudié la toxicité de l'isovanilline et de l'éthylisovanilline à l'égard du Chien et de la Souris.

Chez le Chien chloralosé, la perfusion intraveineuse continue de solution aqueuse d'isovanilline et d'éthylisovanilline, à 10 %, ajustée à pH 7,8,

(6) R. K. S. Lim, R. L. Moffit et H. G. Glass, *J. Pharmacol. Exp. Therap.*, 113, 1955, p. 33.

(*) Séance du 9 mai 1955.

(1) F. Caujolle, D. Meynier et C. Moscarella, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2549.

(2) F. Caujolle, D. Meynier et C. Moscarella, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 765.

(3) F. Caujolle et D. Meynier, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2576.

détermine une chute progressive de la tension sanguine (avec une diminution de la différentielle), un accroissement de l'amplitude et une accélération du rythme des mouvements respiratoires, l'abolition progressive des réflexes à l'occlusion des carotides et du réflexe oculo-cardiaque. Aucune convulsion n'apparaît. L'agressivité des isovanillines diffère profondément de celle des orthovanillines et s'apparente à celle de la vanilline et de l'éthylvanilline. Les doses léthales en des temps voisins de 1 h sont de 1,47 g/kg pour l'isovanilline et de 1,33 g/kg pour l'éthylisovanilline.

Sur la Souris de 20 ± 2 g, l'injection intrapéritonéale paraît peu douloureuse, ne détermine ni agitation, ni convulsion, et provoque une prostration sévère, sans paralysie, mais avec diminution du tonus musculaire.

Les résultats de nos déterminations sont résumés ci-dessous (en g/kg).

	Plus grande dose jamais mortelle.	DL 50.	Plus petite dose toujours mortelle.
Isovanilline	0,30	0,55	0,85
Éthylisovanilline	0,25	0,42	0,65

Le dérivé éthylé est donc vis-à-vis des deux tests considérés plus toxique que le dérivé méthylé, ce qui est de règle dans le groupe des vanillines.

A l'égard du Chien, les éthylvanillines sont nettement moins toxiques que les orthovanillines, et même que les vanillines. Mais à l'égard de la Souris la toxicité des isovanillines est supérieure à celle des vanillines, tout en demeurant inférieure à celle des orthovanillines. Cet exemple démontre que les variations de toxicité en fonction des structures chimiques, même au sein d'un même groupe d'isomères ne s'effectue pas avec la même importance à l'égard d'espèces animales cependant voisines.

L'intérêt pharmacodynamique des isovanillines réside dans l'intensité de leur pouvoir cholagogue, encore plus accusé que celui des vanillines.

A 16 h 15 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

La Section d'Économie rurale, par l'organe de M. **André Mayer**, remplaçant le Doyen empêché, présente la liste suivante de candidats à la place vacante par le décès de M. *Albert Demolon*.

En première ligne	M. **René Fabre**.
En deuxième ligne ex-æquo, *et par ordre alphabétique*	MM. **Clément Bressou**. **Émile Terroine**.
En troisième ligne, ex-æquo, *et par ordre alphabétique*	MM. **Eugène Aubel**. **Henri Simonnet**. **André Thomas**.

A ces noms, l'Académie adjoint celui de M. **Achille Urbain**.

Les titres de ces candidats sont discutés.

L'élection aura lieu en la prochaine séance.

La séance est levée à 17 h 35 m.

R. C.

ERRATA.

—

(*Comptes rendus* du 21 mars 1955.)

Note présentée le même jour, de MM. *Robert Laffitte* et *Jean Magné*, Présence dans le Dahra (Algérie occidentale) d'une série de passage du Crétacé à l'Éocène :

Page 1353, 21e et 22e lignes, *au lieu de Ammodiscus* sp., ce genre, d'âge encore Crétacé supérieur, se rencontre, *lire Ammodiscus* sp, d'âge encore Crétacé supérieur et qui se rencontre.

Page 1353, 27e ligne, *au lieu de* débits, *lire* délits.



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 23 MAI 1955.

PRÉSIDENCE DE M. Louis FAGE.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. **Charles Jacob** signale à l'Académie la présence de M. **Alfred Rittmann**, Professeur de géologie à l'Université du Caire, Président de la Section de Vulcanologie de l'Union géodésique et géophysique internationale;

M. **Joseph Pérès**, celle de Sir **Geoffrey Ingram Taylor**, Correspondant de l'Académie, Professeur à l'Université de Cambridge, et celle de MM. **Hugh Dryden**, Président de l'Union internationale de mécanique théorique et appliquée, **Frans H. Van den Dungen**, Professeur à l'Université libre de Bruxelles, **Richard Grammel**, Professeur à la « Technische Hochschule » de Stuttgart, **Johannes Martinus Burgers**, Professeur à la « Technische Hoogeschool » de Delft, **Antonio Perez-Marin** et **Gregorio Millan**, Professeurs à l'Institut de technique aéronautique de Madrid;

M. **Gaston Dupouy**, celle de M. **Joaquim Da Costa Ribeiro**, Professeur à l'Université de Rio de Janeiro.

M. le **Président** leur souhaite la bienvenue et les invite à prendre part à la séance.

M. le **Président** signale à l'Académie qu'à l'occasion des fêtes de la Pentecôte, la prochaine séance hebdomadaire aura lieu le mercredi 1[er] juin au lieu du lundi 30 mai.

AGRICULTURE COLONIALE ET GÉOGRAPHIE BOTANIQUE. — *Les observations d'Alexandre Yersin sur diverses cultures d'Indochine et sur quelques plantes remarquables de cette contrée.* Note (*) de M. **Auguste Chevalier**.

Tout récemment a été publié un Ouvrage important sur l'œuvre du Docteur Alexandre Yersin, ancien collaborateur de Pasteur et de Émile Roux. Comme explorateur et comme découvreur du microbe de la peste (1894), ce savant, qui fut correspondant de l'Académie des Sciences, a une notoriété universelle. Mais on connaît moins ses recherches sur certaines cultures d'Indochine et sur quelques plantes remarquables de cette contrée.

Dans le livre qui vient de paraître ([1]), Noël Bernard nous renseigne sur les divers travaux du grand pionnier, fixé en Annam.

Après ses explorations, c'est à Nhatrang, au bord de la mer, que A. Yersin s'installa en 1895. Il s'initia bientôt à la connaissance de l'agronomie tropicale et, dès 1896, il installa à Suoi-Giao des plantations sur une concession de quelques centaines d'hectares où devaient commencer ses essais agricoles. Ses premiers essais portèrent sur l'Arbre à caoutchouc (*Hevea brasiliensis*), sur les Caféiers, sur la Coca, sur le Palmier à huile (*Elaeis*), sur les Kolatiers, sur les plantes fourragères. Il se prépara à ces cultures par des lectures et par des observations qu'il vint faire en Cochinchine sur de grandes plantations que l'on créait. C'est au cours de ses visites à Saïgon que je fus mis en rapports avec lui et bientôt, l'homme timide et solitaire qu'il était, m'invita à venir visiter ses plantations. En octobre 1918, il insista pour que je me rende le plus tôt possible à Suoi-Giao et surtout au Massif du Hon-Ba (1500 m d'altitude), où venaient de commencer ses essais sur la culture des *Cinchona*. J'arrivai au Hon-Ba en octobre 1918 et, sur son insistance, je passai un mois dans ce massif qu'il était en train d'aménager et où existait une parcelle de forêt vierge de montagne dans laquelle je fis des recherches botaniques très fructueuses. Chaque matin Yersin m'envoyait du ravitaillement par Suoi-Giao et je n'avais qu'à récolter et observer des plantes. Un jour il m'écrivit qu'il allait venir passer quelque temps avec moi pour me montrer divers arbres qui l'intriguaient. Il arriva aussitôt après l'armistice de 1918 et il m'annonça la victoire des Alliés. Il me montra un grand arbre dont il m'avait déjà parlé et qui l'intéressait parce que la tête de cet arbre était couronnée par un grand bouquet d'un beau rouge pourpre qui dépassait la cime. Nous l'examinions avec une longue-vue sans pouvoir deviner ce qu'était ce bouquet.

(*) Séance du 16 mai 1955.

([1]) Noël Bernard (avec préface de Pasteur-Vallery-Radot), *Yersin pionnier, savant, explorateur* (1863-1943). Vol. in-8, 14 × 21 cm, 191 pages, La Colombe, éditions du Vieux-Colombier, Paris, 1955.

« Qu'à celà ne tienne, me dit Yersin, il existe ici plusieurs arbres analogues et je vais faire abattre l'un d'eux. » Quand l'arbre fut couché sur le sol, j'eus la surprise de constater un magnifique *Rhododendron* qui vivait en épiphyte sur la motte de terre accumulée à la fourche supérieure de l'arbre. En souvenir de la victoire que nous venions d'apprendre, nous avons baptisé cette plante *Rhododendron triumphans*, et c'est sous ce nom qu'elle est citée dans la Flore d'Indochine.

Pendant les quelques jours passés avec Yersin au Hon-Ba, il me fut donné de constater la finesse et la variété de ses observations. Un monceau de branches d'arbres et d'arbustes s'était accumulé auprès du petit pavillon où nous vivions. Une odeur nauséeuse se dégageait de ce tas de branches. « Vous sentez cette odeur épouvantable, me dit un matin Yersin; que pensez-vous que ce soit ? » « — Je pense que c'est un cadavre de rat que mes boys ont jeté là. » — Je ne le crois pas, répondit-il. Depuis de nombreuses années, cette odeur m'intrigue. Je l'ai sentie à travers la forêt chaque fois qu'un arbre était abattu par le vent. En tombant il casse des branches et ce sont les rameaux brisés qui semblent dégager cette mauvaise odeur. Je n'ai pas pu encore vérifier la chose. »

Le soir, après le souper, nous rentrâmes dans nos cases. Sortant un moment après, en pleine nuit, j'aperçus Yersin couché à terre et flairant, un à un les rameaux jetés en tas. Le lendemain matin, il vint me voir avec une branche et me dit avec joie : « J'ai trouvé ce qui m'intriguait depuis longtemps. C'est une des branches que vous avez jetées qui dégage cette odeur infecte, mais il faut pour cela que le bois soit fraîchement cassé. »

Il s'agissait d'une Rubiacée et la plupart des espèces de ce genre ont un bois fétide quand on vient de le briser.

J'ai nommé cet arbuste *Lasianthus fœtidissimus* A. Chev., et le botaniste I. J. Pitard lui a conservé ce nom dans la Flore d'Indochine. D'autres espèces du même genre, qui vivent également au Hon-Ba, ou sur les montagnes voisines : *L. annamicus* Pitard, *L. chevalieri* Pitard, *L. sapromoides* Pitard répandent aussi cette odeur nauséeuse. D'autres genres voisins : *Mephitidea* et *Saprosma* ont la même propriété.

Yersin s'était attaché à la recherche des Orchidées épiphytes de sa région. Vers 1915, il se mit à les photographier en couleurs. Malheureusement, il n'était pas au courant de la mise en herbier, de sorte que ses études sur ces plantes nous sont inconnues.

Les derniers travaux du grand savant sur l'acclimatation des plantes utiles portèrent sur les Arbres à quinquina. Les premiers essais au Hon-Ba avaient échoué en 1920; mais, peu après, il trouva dans le massif du Langbian le sol et le climat qui convenaient à ces plantes. Dès 1925, il nous fit parvenir des notes originales sur la réussite finale. Ces notes, qui nous furent

adressées, ont été publiées scrupuleusement dans la *Revue de Botanique appliquée*.

Avant de disparaître, écrit Noël Bernard, Yersin a vu prescrire la quinine extraite des Quinquinas qu'il avait fait planter. Il a été l'un des précurseurs de la culture de l'*Hevea* en Indochine, et l'initiateur de l'arbre à quinquina dont il avait obtenu les graines à Java.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Existence de la différentielle d'une intégrale du Calcul des variations*. Note (*) de M. **Maurice Fréchet**.

Si $f(x, z, t)$ est suffisamment régulière, l'intégrale $I[z]$ ci-dessous est différentiable (ne l'est pas en général) quand la norme adoptée correspond à un voisinage d'ordre un (zéro).

C'est à Euler et à Lagrange qu'on doit d'avoir introduit l'Analyse infinitésimale dans le Calcul fonctionnel. En considérant parmi les fonctions $z(x)$ celles qui dépendent d'un paramètre numérique α, ils ramenaient la théorie des fonctionnelles $F[z(x)]$ à celle des fonctions d'une variable $F[z(x, \alpha)] = \mathcal{C}(\alpha)$.

Malgré tous les services qu'il a rendus, ce procédé offre des inconvénients. Volterra a fait un premier pas vers une définition de la différentielle de $F[z]$ plus satisfaisante.

Il définit une sorte de dérivée partielle de $F[z(x)]$ pour chaque valeur de x. Dans une courte Note de 1915 (¹), G. A. Bliss a montré que l'intégrale classique du Calcul des variations

$$I[z(x)] = \int_a^b f\left[x, z(x), \frac{dz(x)}{dx}\right] dx$$

n'a pas de dérivée au sens de Volterra si, comme lui, pour calculer la limite qui doit être égale à la dérivée, on se contente d'imposer au voisinage de y et $y + \Delta y$, d'être d'ordre zéro au sens de Weierstrass. Mais il a montré que pour des fonctions $f(x, z, t)$ suffisamment régulières, il suffit d'imposer audit voisinage, d'être d'*ordre deux* au sens de Weierstrass pour que la dérivée de Volterra de $I[z]$ existe pour $z \equiv y$.

Depuis, on a reconnu généralement comme préférable, d'abandonner la dérivée de Volterra pour employer plutôt la notion de différentielle que nous avons introduite dans le Calcul fonctionnel en 1911 (²) et dans l'Analyse générale en 1925 (²). Cette définition (qui, dans le cas des fonctions ordinaires de *plusieurs* variables numériques, se réduit à celle de Stolz et W. H. Young), a le grand avantage de posséder une suite de propriétés correspondant exactement (¹) à celles de la différentielle classique d'une fonction d'une variable numérique.

Rappelons cette définition. La fonctionnelle $F[z]$ est *différentiable* pour $z \equiv y$ s'il existe une fonctionnelle linéaire $\mathcal{L}[z]$ telle que le rapport

$$\varepsilon = \frac{\Delta F[y] - \mathcal{L}[\Delta y]}{\|\Delta y\|}$$

tend vers zéro avec la norme $\|\Delta y\|$.

(*) Séance du 9 mai 1955.

(¹) *Proc. National Acad. Sc.*, 1, 1915, p. 173-177.

(²) *Voir* p. 123 et 180 de nos *Pages choisies d'Analyse générale*, Gauthier-Villars, 213 pages, 1952.

(Dans chaque cas, il faudra spécifier le champ fonctionnel des z et la norme correspondante.) On dira alors que $\mathcal{L}[\Delta z]$ est la *différentielle* de $F[z]$ pour $z \equiv y$ et on la dénotera par

$$\partial_{\Delta y} F[y].$$

On dira que $F[z]$ a une différentielle seconde pour $z \equiv y$ si $F[z]$ est différentiable pour $\| z - y \|$ assez petit et si sa différentielle première $\partial_{\Delta y} F[z]$ est, pour Δy fixe, une fonctionnelle de z différentiable pour $z \equiv y$. La différentielle seconde sera donc dénotée

$$\partial_{\Delta_1 y} \partial_{\Delta y} F[z].$$

Nous avons démontré que cette expression est symétrique en $\Delta_1 y$, Δy, de sorte qu'il suffit pour la déterminer de connaître l'expression

$$\partial^2_{\Delta y^2} F[y] \equiv \partial_{\Delta y} \partial_{\Delta y} F[y].$$

Ordre zéro. — Comme Bliss l'a démontré pour la dérivée de Volterra, l'intégrale ci-dessus, $I[z]$, n'est pas nécessairement différentiable à notre sens (même pour des fonctions f très régulières) quand la limite de la quantité ε ci-dessus est calculée en supposant que la petitesse de la norme employée $\|\Delta y\|$ corresponde à l'étroitesse d'un voisinage d'ordre zéro. En effet, il est clair qu'une fonctionnelle différentiable est continue. Or, en prenant, par exemple, pour f,

$$f(x, y, y') \equiv \sqrt{1 + y'^2},$$

$I[y]$ devient la longueur de l'arc projeté sur le segment ab et on sait bien que la longueur, si elle est semi-continue inférieurement n'est pas continue, *quand* la continuité correspond au voisinage d'ordre *zéro*.

Premier ordre. — Au contraire, si l'on renonce au voisinage d'ordre zéro, on peut démontrer que si $f(x, z, t)$ est suffisamment régulière, $I[z]$ a une différentielle première quand, sans exiger que $\|\Delta y\|$ corresponde au voisinage d'ordre deux demandé par Bliss, on se contente du voisinage du premier ordre. A cet effet, nous définirons la différentielle de $F[z]$ dans *le champ fonctionnel* $\mathcal{C}_1$ des fonctions z possédant une dérivée continue sur (a, b) et où la *norme de z est*

$$\| z(x) \| = \operatorname{Max}_x | z(x) | + \operatorname{Max}_x | z'(x) |.$$

Avec des hypothèses de plus en plus strictes sur $f(x, z, t)$, on démontrerait même l'existence sur $\mathcal{C}_1$, de différentielles de $I[z]$ d'ordre 1, 2, 3, ...

Nous nous contenterons pour préciser ce qui précède de considérer les différentielles première et seconde. Et, dans ce but, nous ferons deux hypothèses successives, H_1, H_2, sur la régularité de $f(x, z, t)$ (hypothèses très générales qu'on pourrait rendre plus générales encore mais au dépens de la simplicité).

Hypothèse H_1. — Il existe un nombre $\eta > 0$ assez petit pour que $f(x, z, t)$ possède deux dérivées partielles premières f'_z, f'_t en z et t qui soient continues par rapport à l'ensemble des variables x, z, t, dans le tube T_η défini par les

inégalités

$$a \leq x \leq b, \qquad |z - y(x)| < \eta, \qquad |t - y'(x)| < \eta.$$

Hypothèse H_2. — C'est celle qu'on obtient en faisant dans H_1, jouer les rôles de f'_z et f'_t, par les dérivées partielles secondes f''_{z^2}, f''_{zt}, f''_{t^2} en z et t.

THÉORÈME I. — *Si $f(x, z, t)$ vérifie la condition de régularité* H_1, *l'intégrale* $I[z]$ *ci-dessus possède,* dans le champ fonctionnel C_1, *défini plus haut, une différentielle première pour* $z \equiv y$, *soit*

$$(1) \qquad \partial_{\Delta y} I[y] = \int_a^b [f'_y(x, y, y')\,\Delta y + f'_{y'}(x, y, y')\,\Delta y']\,dx.$$

THÉORÈME II. — *Si $f(x, z, t)$ vérifie la condition de régularité* H_2, *l'intégrale* $I(z)$ *possède,* dans le champ fonctionnel C_1, *une différentielle seconde pour $z = y$, soit*

$$(2) \qquad \partial^2_{\Delta y^2} I[y] = \int_a^b [f''_{y^2}(x, y, y')\,\Delta y^2 + 2 f''_{yy'}(x, y, y')\,\Delta y\,\Delta y' + f''_{y'^2}(x, y, y')\,\Delta y'^2]\,dx.$$

Remarque. — Dans le calcul classique des variations, les seconds membres de (1) et (2) interviennent, mais ils représentent seulement les dérivées par rapport au *nombre* α, pour $\alpha = 0$, de $I[y(x) + \alpha\,\Delta y(x)]$ dérivées qui ont des significations et un ensemble de propriétés beaucoup plus étroits que ceux des différentielles figurant aux premiers membres de (1) et (2).

M. **Roger Heim** fait hommage 1° du Quatrième fascicule : *Lactarius,* dont il est l'auteur, de *Flore iconographique des Champignons du Congo dédiée à Sa Majesté Léopold III,* illustrée en couleurs par Mme Goossens-Fontana et publiée sous la direction de Walter Robyns ; 2° d'un Mémoire intitulé : *Les lactaires d'Afrique intertropicale (Congo belge et Afrique Noire française),* qu'il a publié dans le *Bulletin du Jardin botanique de l'État* (Bruxelles).

M. **Selman Waksman** adresse en hommage à l'Académie son Ouvrage intitulé : *Perspectives and Horizons in Microbiology.*

ÉLECTIONS.

L'Académie procède par la voie du scrutin à l'élection d'un Membre de la Section d'Économie rurale en remplacement de M. *Albert Demolon,* décédé.

Le scrutin donne les résultats suivants :

	1er tour.	2e tour.
Nombre de votants	66	69
	Nombre de suffrages	
M. René Fabre	24	37
M. Clément Bressou	19	24
M. Émile Terroine	14	8
M. Achille Urbain	6	
M. André Thomas	2	
Bulletin nul	1	

M. **René Fabre**, ayant obtenu la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu.

Son élection sera soumise à l'approbation du Gouvernement de la République.

DÉSIGNATIONS.

M. **Léon Binet** est désigné pour représenter l'Académie à la Troisième Assemblée générale du **Conseil des Organisations internationales des Sciences médicales**, qui se tiendra à Paris, les 30 septembre et 1er octobre 1955.

CORRESPONDANCE.

M. le **Ministre de l'Éducation nationale** invite l'Académie à lui présenter une liste de candidats au poste d'Astronome titulaire à l'Observatoire de Paris, en remplacement de M. *Fernand Baldet*.

(Renvoi à la Division des Sciences mathématiques et physiques).

Mme **Rose Bonnet** prie l'Académie de bien vouloir la compter au nombre des candidats au poste d'Astronome titulaire actuellement vacant à l'Observatoire de Paris.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Colloque sur la protection et la conservation de la nature dans le Proche-*

Orient, organisé par la SOCIÉTÉ LIBANAISE DES AMIS DES ARBRES ET LE CENTRE DE COOPÉRATION SCIENTIFIQUE DE L'UNESCO POUR LE MOYEN-ORIENT. Beyrouth, 3-8 juin 1954.

2° Académie des sciences de l'U. R. S. S. *Akoustitchesky Journal*, Tome I, n° 1.

THÉORIE DES ENSEMBLES. — *Sur un théorème de Piatetçki-Shapiro.* Note (*) de MM. **RAPHAËL SALEM** et **ANTONI ZYGMUND**, présentée par M. Joseph Pérès.

Par ensemble U nous désignerons un ensemble d'unicité pour le développement trigonométrique. Soit C la classe des entiers algébriques positifs θ dont tous les conjugués (autres que θ lui-même) sont, en module, strictement inférieurs à 1. Dans tout ce qui suit, $\theta \in C$, $\theta > 2$, et n désignera le degré de θ. Par E nous désignerons l'ensemble du type de Cantor dont les points sont donnés par la formule $(\theta - 1)(\varepsilon_1\theta^{-1} + \varepsilon_2\theta^{-2} + \ldots)$ où les ε sont égaux à 0 ou 1. Tout récemment Piatetçki-Shapiro a démontré que si $\theta > 2^n$, E est un ensemble U. Le but de cette Note est de modifier la démonstration de Piatetçki-Shapiro de manière à s'affranchir de l'hypothèse $\theta > 2^n$ et de montrer que E est un ensemble U dès que $\theta > 2$ appartient à C ([1]).

Soit F l'ensemble homothétique de E dont les points x sont donnés par $(\varepsilon_1\theta^{-1} + \varepsilon_2\theta^{-2} + \ldots)$. Soient $\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_{n-1}$ les conjugués de θ, $P(z)$ le polynome irréductible à coefficients entiers ayant les racines $\theta, \alpha_1, \ldots, \alpha_{n-1}$; Q le polynome réciproque de P; $R(z)$ un polynome quelconque de degré $n-1$ à coefficients entiers, $T(z)$ son réciproque; $P'(z)$ la dérivée de P. On a

$$\frac{R(z)}{Q(z)} = \sum_0^\infty c_m z^m = \frac{\lambda}{1-\theta z} + \sum_1^{n-1} \frac{\mu_i}{1-\alpha_i z},$$

où les c_m sont entiers, $\lambda = T(\theta)/P'(\theta)$, $\mu_i = T(\alpha_i)/P'(\alpha_i)$, $\lambda\theta^m = c_m + \delta_m$, avec $\delta_m = -\sum_1^{n-1} \mu_i \alpha_i^m \to 0$ pour $m \to \infty$. On peut supposer $\lambda > 0$. On a

$$\sum_0^\infty |\delta_m| \leq \sum_1^{n-1} \frac{|\mu_i|}{1-|\alpha_i|}. \tag{1}$$

(*) Séance du 16 mai 1955.

([1]) *Cf.* R. SALEM, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 54, 1943, p. 218-228; 63, 1948, p. 595-598; PIATETÇKI-SHAPIRO, *Uspekhi Matematicheskikh Nauk*, 8, 1953, p. 167-170; UÇENYE ZAPISKI *de l'Université de Moscou*, année 1954.

Soit N un entier positif fixe. Si $x \in F$ et m est un entier ≥ 0, on a, *modulo* 1,

$$(2)\qquad \lambda\theta^m x \equiv \lambda\left(\frac{\varepsilon_{m+1}}{\theta}+\ldots+\frac{\varepsilon_{m+N}}{\theta^N}\right)+\lambda\left(\frac{\varepsilon_{m+N+1}}{\theta^{N+1}}+\ldots\right)+(\varepsilon_m\delta_0+\ldots+\varepsilon_1\delta_{m-1})$$

LEMME. — *Soit V_k le vecteur de l'espace euclidien R^n ayant pour coordonnées $c_{k+1}, c_{k+2}, \ldots, c_{k+n}$. La suite V_k est « normale » au sens de Piatetçki-Shapiro, c'est-à-dire que $a_1, \ldots, a_n$ étant des entiers fixes non tous nuls,*

$$|a_1 c_{k+1}+\ldots+a_n c_{k+n}| \to \infty \qquad \textit{quand} \quad k\to\infty.$$

En effet

$$a_1 c_{k+1}+\ldots+a_n c_{k+n} = a_1\lambda\theta^{k+1}+\ldots+a_n\lambda\theta^{k+n}+a_1\delta_{k+1}+\ldots+a_n\delta_{k+n}.$$

Or, pour $k\to\infty$, $a_j\delta_{k+j}\to 0$ et $\lambda\theta^{k+1}|a_1+\ldots a_n\theta^{n-1}|\to\infty$ puisque θ est de degré n.

Démontrons maintenant que E est un ensemble U. Les n coefficients entiers de $T(z)$ peuvent (théorème de Minkowski) être déterminés de manière que

$$(3)\qquad \left|\frac{T(\theta)}{P'(\theta)}\right|\frac{1}{\theta^N(\theta-1)}\leq\frac{1}{8n2^{\frac{N}{n}}},\qquad \left|\frac{T(\alpha_i)}{P'(\alpha_i)}\right|\frac{1}{1-|\alpha_i|}\leq\frac{1}{8n2^{\frac{N}{n}}},$$

à condition que $(8n2^{N/n})^{-n} > |\Delta|\theta^{-N}$, où $\Delta=\Delta(\theta)$ est un déterminant ne dépendant que de θ, et non de N. Puisque $\theta>2$ ceci est possible en choisissant un entier N qui restera fixe, tel que $(\theta/2)^N>(8n)^n|\Delta|$. On a alors, d'après (1), (2), (3), pour tout m, *modulo* 1,

$$(4)\qquad \left|\lambda\theta^m x-\lambda\left(\frac{\varepsilon_{m+1}}{\theta}+\ldots+\frac{\varepsilon_{m+N}}{\theta^N}\right)\right|\leq\frac{1}{8 2^{\frac{N}{n}}}.$$

Soit g_m la partie fractionnaire de $\lambda(\varepsilon_{m+1}\theta^{-1}+\ldots+\varepsilon_{m+N}\theta^{-N})$. Soit, dans R^n, O_k le point de coordonnées $(g_{k+1}, \ldots, g_{k+n})$. Quelles que soient les valeurs de k et des ε, le nombre de points O_k distincts ne dépasse pas 2^{N+n-1}. En effet g_{k+1} prend au plus 2^N valeurs distinctes; g_{k+1} étant fixé, g_{k+2} ne peut prendre que deux valeurs différentes; g_{k+1} et g_{k+2} étant fixés, g_{k+3} ne peut prendre que deux valeurs différentes, et ainsi de suite. Soit maintenant $x\in F$ et P_k le point de R^n dont les coordonnées sont les parties fractionnaires de $\lambda\theta^{k+1}x, \ldots, \lambda\theta^{k+n}x$ respectivement.

D'après (4) P_k est à l'intérieur d'un cube de côté $1/2^{(N/n)+2}$ ayant pour centre, soit O_k, soit un point dont certaines coordonnées diffèrent de celles de O_k d'une unité. Comme il y a au plus 2^{N+2n-1} cubes, leur volume total ne dépasse pas

$$2^{N+2n-1}\left(2^{-\frac{N}{n}-2}\right)^n=\frac{1}{2}.$$

Il existe donc dans l'« hypercube unité » de R^n un cube fixe ne contenant aucun point P_k. Ceci reste vrai (pour $k>k_0$) pour les points dont les coordonnées sont les parties fractionnaires de $c_{k+1}x, \ldots, c_{k+n}x$ respectivement.

L'ensemble F est donc du type dénommé $H^{(n)}$ par Piatetçki-Shapiro à qui l'on doit d'avoir démontré que tout ensemble de ce type est un ensemble U. F est donc un ensemble U, et E un ensemble U par homothétie.

ALGÈBRE. — *Sur les modules union ou inter-irréductibles.*

Note de M. **Jean Guérindon**, présentée par M. René Garnier.

Nous nous proposons de poursuivre l'étude des chaînes maximales de modules [*voir* une précédente Note (1)] et d'étendre à un module unitaire les notions de radical de Jacobson, d'anneau local et d'idéal superirréductible au sens de L. Fuchs. Les modules considérés seront pris sur un anneau (commutatif, avec élément-unité) opérant sans distinction de côté. Les démonstrations seront données ultérieurement.

1. *Cas des modules de type fini.* — Étant donné un module $\mathcal{M}$ de type fini, on appellera « sous-radical » de $\mathcal{M}$ l'intersection $\rho(\mathcal{M})$ des sous-modules couverts par $\mathcal{M}$ (2).

Moyennant l'axiome du choix $\rho(\mathcal{M})$ est l'intersection des sous-modules $M\mathcal{M}$, M décrivant l'ensemble des diviseurs maximaux de A. On peut alors se borner aux diviseurs maximaux de $O : \mathcal{M}$. De plus $\rho(\mathcal{M})$ est l'ensemble des $x \in \mathcal{M}$ tels que $\mathcal{N} + Ax = \mathcal{M}$ entraîne pour le module $\mathcal{N}$ l'égalité $\mathcal{N} = \mathcal{M}$, ou encore l'ensemble des éléments de $\mathcal{M}$ qui ne peuvent appartenir à aucun système minimal de générateurs de $\mathcal{M}$ si on suppose $\mathcal{M}$ nœthérien.

Un A-module $\mathcal{M}$ sera dit « local » s'il est $\cup$-irréductible dans le treillis de ses sous-modules, c'est-à-dire n'est pas la somme des sous-modules strictement contenus en $\mathcal{M}$. Pour qu'il en soit ainsi il faut et il suffit qu'il soit monogène et satisfasse à l'une des deux conditions suivantes (donc aux deux) : *a.* $\mathcal{M}$ couvre un seul sous-module; *b.* le résiduel $O : \mathcal{M}$ est contenu en un idéal maximal unique M. On dira que $\mathcal{M}$ est M-local.

La somme des modules locaux contenus en un module quelconque $\mathcal{M}$ sera par définition l'*hypersocle* de $\mathcal{M}$: il contient le *socle* de $\mathcal{M}$, somme de tous les sous-modules simples de $\mathcal{M}$.

Toutes les notions précédentes sont intrinsèques, à l'opposé de la notion suivante qui est relative à un module ambiant.

Un sous-module $\mathcal{N}$ de $\mathcal{M}$ sera dit superirréductible (en $\mathcal{M}$) s'il n'est pas l'intersection d'une famille (non vide) quelconque de sous-modules de $\mathcal{M}$ différents de $\mathcal{N}$ (3).

---

(1) *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 145.

(2) Lorsque $\mathcal{M}$ se réduit à A, $\rho(\mathcal{M})$ est le radical de Jacobson de A (qui a un élément unité).

(3) Ladislas Fuchs (*Norske Vid. Selsk. Forh. Trondheim*, n° **14**, 1949). La notion de module primal et d'adjoint se transcrit immédiatement de la notion introduite par cet auteur pour les idéaux.

Pour que le module O soit superirréductible en $\mathcal{M}$ donné, il faut et il suffit que soient réalisées les trois conditions :

a. O est primal et a pour adjoint un idéal maximal M de A;

b. le sous-module O:M est monogène et différent de O;

c. pour tout $u \in \mathcal{M} - O$ on a $O:Mu \neq O:Au$.

Alors un A-module donné $\mathcal{M}$ est simple si l'on a à la fois :

a. $\mathcal{M}$ est monogène ; *b*. O est superirréductible ; *c*. O : $\mathcal{M}$ est semi-premier.

De fait, si $\mathcal{M}$ est simple, O : $\mathcal{M}$ est un idéal maximal (¹).

2. *Cas des modules nœthériens*. — Lorsque $\mathcal{M}$ satisfait à la condition maximale pour ses sous-modules, on peut obtenir toutes les chaînes maximales de sous-modules en utilisant la proposition : soient $\mathcal{N}$ et $\mathcal{N}'$ deux sous-modules du A-module nœthérien $\mathcal{M}$ tels que $\mathcal{N} \subseteq \mathcal{N}'$. Pour que le module $\mathcal{N}'/\mathcal{N}$ soit de longueur finie, il faut et il suffit qu'il existe un nombre fini d'idéaux maximaux M_i et des entiers a_i tels que $\mathcal{N}:\mathcal{N}' \supseteq M_1^{a_1}.M_2^{a_2}\ldots M_p^{a_p}$. Si $\mathcal{M}$ est normal, ceci revient à dire que les idéaux premiers attachés à $\mathcal{N}:\mathcal{N}'$ sont tous maximaux.

On voit alors que toute chaîne maximale croissant à partir d'un éventuel module fixé $\mathcal{N} \subset \mathcal{M}$ peut être plongée en une chaîne maximale finie aboutissant au module $\mathcal{N}^*$ déduit de $\mathcal{N}$ en supprimant dans une décomposition primaire normale fixée de $\mathcal{N}$ ceux des composants dont le radical est un idéal maximal de A. De plus $\mathcal{N}^*$ est unique.

Un module nœthérien est alors local si et seulement s'il couvre un module unique. Les sous-modules M-locaux d'un module nœthérien sont alors tous les Ax où x appartient à l'intersection des composants de O dont le radical est contenu en quelque idéal maximal $M' \neq M$. Un A-module nœthérien est un hypersocle si et seulement si l'anneau A/O : $\mathcal{M}$ est une somme directe (finie) d'anneaux locaux nœthériens.

Si L désigne l'intersection des diviseurs maximaux de O : $\mathcal{M}$, on a les égalités : $\rho(\mathcal{M}) : \mathcal{M} = L\mathcal{M} : \mathcal{M} = L$.

On a toujours $\rho(\mathcal{M}) \supseteq L\mathcal{M}$, avec égalité dès que A/O : $\mathcal{M}$ est semi-local. Soit Z la topologie définie sur $\mathcal{M}$ par le système fondamental de voisinages de O, $L^n\mathcal{M}$ (n entier naturel) (⁴) et soit T celle pour laquelle on prend pour ces voisinages les sous-modules dont les idéaux premiers essentiels sur $A' = A/O : \mathcal{M}$ sont tous maximaux en A'. Alors Z et T sont séparées et coïncident si et seulement si l'anneau A' est semi-local (⁵). Quel que soit l'anneau A', si $\mathcal{M}$ est normal, tous ses sous modules sont fermés pour T.

Les sous-modules superirréductibles $\mathcal{S}$ d'un module nœthérien fixé $\mathcal{M}$ sont caractérisés par l'une des conditions équivalentes suivantes : *a*. $\mathcal{S}$ est primaire

(⁴) Dans le cas des anneaux on retrouve la topologie de Zariski.

(⁵) Pour les anneaux semi-locaux ceci donne une caractérisation de nature topologique.

pour un idéal maximal M ($\mathcal{S}$ est uniforme) et $\mathcal{S}$: M couvre $\mathcal{S}$; *b*. $\mathcal{S}$ est uniforme et n'est couvert que par un seul sous-module de $\mathcal{M}$.

On voit (moyennant l'axiome du choix) qu'un sous-module $\mathcal{N}$ d'un module *quelconque* $\mathcal{M}$ est l'intersection de modules superirréductibles. Si cette intersection est finie et si $\mathcal{M}$ est nœthérien alors $\mathcal{M}/\mathcal{N}$ est de longeur finie. A l'inverse, tout module uniforme n'est pas superirréductible.

On a enfin la proposition suivante :

Étant donné un A-module nœthérien $\mathcal{M}$ dont le sous-radical est noté par $\rho(\mathcal{M})$ il y a équivalence entre les conditions suivantes :

a. $\mathcal{M}$ est un socle nœthérien; *b*. $\mathcal{M}$ est la somme d'un certain nombre (fini) de sous-modules simples; *c*. le treillis des sous-modules de $\mathcal{M}$ est géométrique; *d*. $\mathcal{M}$ est de longueur finie et l'on a $\rho(\mathcal{M}) = O$; *e*. $\mathcal{M}$ est de longueur finie et tout sous-module local est simple.

3. *Modules sur l'anneau* Z *des entiers*. — On a comme exemple d'application le cas des groupes abéliens (écrits additivement). Pour un groupe G il y a équivalence entre les conditions :

a. G est cyclique et possède un seul sous-groupe maximal;

b. G est un *p*-groupe cyclique (*p* premier);

c. G a un nombre fini de sous-groupes en chaîne

et aussi entre les conditions : *a*. G est somme de sous-groupes simples; *b*. G possède une chaîne maximale finie de sous-groupes et tout sous-groupe cyclique non nul et *non simple* contient plus d'un sous-groupe maximal.

Enfin si l'on admet le recouvrement au sens large ($G \geqq G$), on a $\rho(G) = G$ si et seulement si G est indéfiniment divisible.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE GLOBALE. — *Sur les espaces homogènes presque complexes*. Note (*) de M. **Gilles Legrand**, présentée par M. Joseph Pérès.

Plusieurs théorèmes établis par A. Lichnerowicz pour les espaces homogènes complexes restent exacts pour les espaces homogènes presque complexes.

1. Soit $V_{2n} = G/H$ (G, connexe; H, compact sans sous-groupe $\neq \{e\}$ invariant dans G) un espace homogène de Lie de dimension $2n$. Nous dirons que la variété V_{2n} est douée d'une structure d'*espace homogène presque complexe* si elle admet une structure presque complexe invariante par G. On peut alors construire sur V_{2n} une métrique ds^2 invariante par G, telle que la forme quadratique F associée à la structure presque complexe soit échangeable avec cette métrique. V_{2n} est alors douée d'une structure d'*espace homogène presque*

(*) Séance du 16 mai 1955.

hermitien. En repères admissibles ([1])

$$ds^2 = 2g_{\alpha\beta^*}\psi^\alpha\psi^{\beta^*}, \qquad F = ig_{\alpha\beta^*}\psi^\alpha \wedge \psi^{\beta^*}.$$

Soit (π_i^j) le système de formes définissant la connexion riemannienne. Les (π_β^α) déterminent intrinsèquement, sur l'espace fibré des repères admissibles, une connexion, dite *connexion induite* par la structure presque hermitienne ([2]). $\hat{\sigma}_x$ désignera le groupe d'holonomie homogène restreint associé, et l'on posera $\Psi = i\hat{\Omega}_\alpha^\alpha$, où les $(\hat{\Omega}_\beta^\alpha)$ définissent la courbure de cette connexion. Relativement à un repère quelconque

$$(1) \qquad \hat{\Omega}_j^i = \Omega_j^i - \frac{1}{2} F_h{}^i \nabla\nabla F_j{}^h - \frac{1}{4} \nabla F_h{}^i \wedge \nabla F_j{}^h,$$

où les (Ω_j^i) et ∇ (opérateur de différentiation absolue sur les tenseurs et les formes) sont relatifs à la connexion riemannienne ([3]).

Le groupe linéaire d'isotropie $\tilde{H}$ est isomorphe à un sous-groupe de la représentation réelle de $U(n)$. Nous dirons brièvement que $\tilde{H}$ appartient à $U(n)$. Nous supposerons $\tilde{H}$ *connexe et irréductible* (dans le réel) et $n > 1$.

La démonstration du théorème suivant donnée par Lichnerowicz ([4]) pour le cas hermitien s'applique sans modification aux espaces presque hermitiens.

Théorème 1. — *Pour qu'une variété presque hermitienne admette, pour la connexion induite, un groupe d'holonomie $\hat{\sigma}_x$ sous-groupe de $SU(n)$, il faut et il suffit que la forme Ψ associée soit nulle.*

2. Si $\tilde{H}$ irréductible n'appartient pas à $SU(n)$, on a $\nabla_h R_{ij,kl} = 0$ ([5]). V_{2n} est riemannienne symétrique. On en déduit que la forme F, invariante par G, est à dérivée covariante nulle dans la connexion riemannienne ([6]). La structure presque hermitienne dérive alors d'une structure hermitienne.

Théorème 2. — *Tout espace homogène presque hermitien dont le groupe linéaire connexe d'isotropie est irréductible et n'appartient pas à $SU(n)$ est hermitien symétrique irréductible.*

Si $\tilde{H}$ irréductible appartient à $SU(n)$, la forme Ψ est nulle. D'où

Corollaire. — *Tout espace homogène presque hermitien, à groupe linéaire*

([1]) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1626, désigné par [1]. Nous en reprenons les notations, en particulier : $\alpha = 1, \ldots, n$; $\alpha^* = \alpha + n$; $i = 1, \ldots, 2n$.

([2]) *Cf.* [1] et A. Lichnerowicz, *Arch. Math.*, 5, 1954, p. 207-215, désigné par [2].

([3]) Les formes de courbure sont définies, en repères admissibles, par $\hat{\Omega}_\beta^\alpha = d\pi_\beta^\alpha + \pi_\rho^\alpha \wedge \pi_\beta^\rho$, $\Omega_j^i = d\pi_j^i + \pi_h^i \wedge \pi_j^h$; et nous posons $\Omega_j^i = 1/2 R^i{}_{j,kl}\psi^k \wedge \psi^l$.

([4]) [2], p. 210. Nous adoptons, dans toute la Note, la même numérotation des théorèmes.

([5]) [2], p. 212.

([6]) A. Borel et A. Lichnerowicz, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2332.

connexe d'isotropie irréductible, dont le groupe d'holonomie $\hat{\sigma}_\chi$ n'appartient pas à SU(n), *est hermitien symétrique irréductible.*

3. Étudions les espaces homogènes presque hermitiens à forme Ψ nulle. ξ étant un vecteur de Killing de G, on a, en repères admissibles.

$$\nabla_\lambda \nabla_\alpha \xi^\alpha = R^\alpha{}_{\alpha,\lambda\mu}\xi^\mu + R^\alpha{}_{\alpha,\lambda\mu^*}\xi^{\mu^*}, \tag{2}$$

où

$$R^\alpha{}_{\alpha,\lambda\mu} = \frac{1}{4}(\nabla_\lambda F_{\rho^*}{}^\alpha \nabla_\mu F_\alpha^{\rho^*} - \nabla_\mu F_{\rho^*}{}^\alpha \nabla_\lambda F_\alpha{}^{\rho^*}),$$

$$R^\alpha{}_{\alpha,\lambda\mu^*} = \frac{1}{4}(\nabla_\lambda F_{\rho^*}{}^\alpha \nabla_{\mu^*} F_\alpha{}^{\rho^*} - \nabla_{\mu^*} F_{\rho^*}{}^\alpha \nabla_\lambda F_\alpha{}^{\rho^*})$$

et

$$\nabla_\lambda \nabla_\alpha \xi^\alpha = \partial_\lambda(\nabla_\alpha \xi^\alpha) + \gamma_{\rho^*}{}^\alpha{}_\lambda \nabla_\alpha \xi^{\rho^*} - \gamma_\alpha{}^{\rho^*}{}_\lambda \nabla_{\rho^*} \xi^\alpha.$$

F étant invariante par G, sa dérivée de Lie relativement à ξ est nulle. On en déduit

$$\nabla_\alpha \xi^{\rho^*} = \frac{1}{2i}(\xi^\mu \nabla_\mu F_\alpha{}^{\rho^*} + \xi^{\mu^*} \nabla_{\mu^*} F_\alpha{}^{\rho^*}), \qquad \nabla_{\rho^*} \xi^\alpha = \frac{-1}{2i}(\xi^\mu \nabla_\mu F_{\rho^*}{}^\alpha + \xi^{\mu^*} \nabla_{\mu^*} F_{\rho^*}{}^\alpha)$$

En portant dans (2) et en tenant compte des relations

$$\nabla_\lambda F_{\rho^*}{}^\alpha = -2i\gamma_{\rho^*}{}^\alpha{}_\lambda, \qquad \nabla_\lambda F_\alpha{}^{\rho^*} = 2i\gamma_\alpha{}^{\rho^*}{}_\lambda,$$

on obtient

$$\partial_\lambda(\nabla_\alpha \xi^\alpha) = 0 \tag{3}$$

et, par passage aux complexes conjugués

$$\partial_{\lambda^*}(\nabla_{\alpha^*} \xi^{\alpha^*}) = -\partial_{\lambda^*}(\nabla_\alpha \xi^\alpha) = 0. \tag{3'}$$

Pour tout espace à forme Ψ nulle, $\nabla_\alpha \xi^\alpha$ est constant sur l'espace.

Calculons la divergence $\delta J \xi$ du transformé de ξ par l'opérateur J définissant la structure presque complexe

$$\delta J \xi = \nabla_j (F_i{}^j \xi^i) = \nabla_j F_i{}^j \xi^i + F_i{}^j \nabla_j \xi^i.$$

Si $\tilde{H}$ est irréductible, $\nabla_j F_i{}^j = 0$. Donc, en repères admissibles : $\delta J \xi = 2i\nabla_\alpha \xi^\alpha$.

THÉORÈME 3. — *Tout espace homogène presque hermitien à $\tilde{H}$ irréductible pour lequel $\hat{\sigma}_x$ appartient à* SU(n) *est tel que, pour chaque vecteur de Killing ξ de* G, *$\delta J \xi$ est constant sur l'espace.*

4. Considérons un espace homogène presque hermitien *compact*, à forme Ψ nulle. Du théorème précédent il résulte que, pour tout vecteur de Killing : $\delta J \xi = 2i\nabla_\alpha \xi^\alpha = 0$. Cette relation exprime que $\tilde{H}$ appartient à SU(n).

THÉORÈME 4. — *Tout espace homogène presque hermitien compact à $\tilde{H}$ irréductible, pour lequel $\hat{\sigma}_x$ appartient à* SU(n), *est tel que $\tilde{H}$ appartienne aussi à* SU(n).

STATISTIQUE MATHÉMATIQUE. — *Loi multinomiale et test du χ^2.* Note (*) de M. **Roger Huron**, présentée par M. Henri Villat.

A. *Préliminaires.* — Considérons les vecteurs $\vec{u}_1, \vec{u}_2, \ldots, \vec{u}_{k-1}$, dont les composantes sont représentées respectivement par les colonnes de la matrice

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & \ldots & 0 \\ 0 & 1 & \ldots & 0 \\ 0 & 0 & \ldots & 0 \\ \vdots & \vdots & & 1 \\ \alpha_1 & \alpha_2 & \ldots & \alpha_{k-1} \end{bmatrix}.$$

Ces vecteurs sont linéairement indépendants et le procédé d'orthogonalisation de Schmidt permet d'en déduire des vecteurs $\vec{e}_1, \vec{e}_2, \ldots, \vec{e}_{k-1}$ où

$$\{e_i\} = \left\{ \frac{-\alpha_1\alpha_i}{D_i}, \frac{-\alpha_2\alpha_i}{D_i}, \ldots, \frac{-\alpha_{i-1}\alpha_i}{D_i}, \frac{1+\alpha_1^2+\alpha_2^2+\ldots+\alpha_{i-1}^2}{D_i}, 0, 0, \ldots, 0, \frac{\alpha_i}{D_i} \right\},$$

avec

$$D_i = \sqrt{(1+\alpha_1^2+\ldots+\alpha_{i-1}^2)(1+\alpha_1^2+\alpha_2^2+\ldots+\alpha_i^2)}; \qquad (i=1, 2, \ldots, k-1).$$

On sait que les $\vec{e}_i$ sont des combinaisons linéaires des $\vec{u}_i$ et que le repère qu'ils définissent est un repère orthonormé.

B. Considérons une urne à k catégories et désignons par X_i la variable aléatoire représentant le nombre possible d'arrivées d'une boule de la catégorie i en n tirages non exhaustifs. Posons

$$Y_i = \frac{X_i - np_i}{\sqrt{np_i}},$$

où p_i est la proportion dans l'urne des boules de la catégorie i; $(\Sigma p_i = 1)$. On vérifie que si les np_i sont assez grands

$$(1) \qquad \text{Prob}[x_1 < Y_1 < x_1 + dx_1; \ldots; x_{k-1} < Y_{k-1} < x_{k-1} + dx_{k-1}]$$
$$= \frac{1}{(2\pi)^{\frac{k-1}{2}}\sqrt{p_k}} e^{-\frac{1}{2}(x_1^2+x_2^2+\ldots+x_k^2)} dx_1\, dx_2 \ldots dx_{k-1},$$

avec

$$x_1\sqrt{p_1} + x_2\sqrt{p_2} + \ldots + x_k\sqrt{p_k} = 0.$$

La forme quadratique

$$F = x_1^2 + x_2^2 + \ldots + x_{k-1}^2 + \frac{1}{p_k}(x_1\sqrt{p_1} + x_2\sqrt{p_2} + \ldots + x_{k-1}\sqrt{p_{k-1}})^2$$

(*) Séance du 16 mai 1955.

a pour valeurs propres 1 (d'ordre $k-2$) et $1/p_k$. On vérifie qu'en posant $\alpha_i = -\sqrt{\frac{p_i}{p_{k-1}}}$ les $\vec{e}_i$ du paragraphe A ci-dessus constituent un système de vecteurs propres orthonormés de F et que la transformation linéaire définie par

$$\begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_{k-1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} e_1 & e_2 & \dots & e_{k-1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \zeta_1 \\ \zeta_2 \\ \vdots \\ \zeta_{k-2} \\ \zeta_{k-1}\sqrt{p_k} \end{bmatrix}$$

transforme le second membre de (1) en

$$\frac{1}{(2\pi)^{\frac{k-1}{2}}} e^{-\frac{1}{2}(\zeta_1^2+\zeta_2^2+\dots+\zeta_{k-1}^2)} d\zeta_1 d\zeta_2 \dots d\zeta_{k-1}.$$

Les variables aléatoires $\zeta_1, \zeta_2, \dots, \zeta_{k-1}$ sont donc indépendantes et suivent des lois normales réduites. Désignons par $\varphi_i = np_i$ l'espérance mathématique de X_i. On obtient

$$\zeta_1 = \left(\frac{X_1}{\varphi_1} - \frac{X_{k-1}}{\varphi_{k-1}}\right)\sqrt{\frac{\varphi_{k-1}\varphi_1}{\varphi_{k-1}+\varphi_1}}.$$

$$\zeta_i = \frac{X_i}{\varphi_i} - \left(\frac{X_{k-1}+X_1+X_2+\dots+X_{i-1}}{\varphi_{k-1}+\varphi_1+\varphi_2+\dots+\varphi_{i-1}}\right)\sqrt{\frac{(\varphi_{k-1}+\varphi_1+\varphi_2+\dots+\varphi_{i-1})\varphi_i}{\varphi_{k-1}+\varphi_1+\varphi_2+\dots+\varphi_i}}$$

$$(i = 2, 3, \dots, k-2).$$

Remarque. — Pour $k > 3$ on peut toujours, en confondant certaines catégories entre elles, se ramener à une urne à trois catégories et par conséquent tous les ζ_i $(i = 2, \dots, k-2)$ se ramènent à ζ_1.

C. *Application.* — On connaît l'importance pratique du test du χ^2, en génétique en particulier. Ce test permet une comparaison *globale* d'une distribution de fréquences expérimentales à une distribution de fréquences théoriques hypothétique. L'emploi des variables ζ_i permet de préciser cette comparaison.

Exemple :

Classes	1.	2.	3.	4.	Totaux.
Fréquences observées	$x_1 = 48$	$x_2 = 31$	$x_3 = 38$	$x_4 = 51$	168
Fréquences théoriques	$\varphi_1 = 42$	$\varphi_2 = 42$	$\varphi_3 = 42$	$\varphi_4 = 42$	168

L'hypothèse (H) est $p_1 = p_2 = p_3 = p_4 = 0{,}25$.

On trouve $\chi^2 = 5{,}8$.

Pour trois degrés de liberté, les tables donnent 7,81 comme valeur limite au seuil de 5 % ; l'hypothèse (H) n'est pas infirmée.

En prenant ici $|\zeta| = |(x_2/\varphi_2) - (x_4/\varphi_4)| \sqrt{\varphi_2\varphi_4/(\varphi_2+\varphi_4)}$, on trouve $|\zeta| = 2{,}1$; l'hypothèse (H) doit donc en fait être raisonnablement mise en doute.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Oscillations de rotation amorties d'une sphère dans un fluide visqueux.* Note (*) de Mlle **Claire Clarion**, présentée par M. Joseph Pérès.

Des relations analogues à celles précédemment établies pour les oscillations de translation d'une sphère régissent le mouvement oscillatoire libre d'une sphère oscillant autour de l'un de ses diamètres.

Les expressions théoriques de la pulsation ω et de l'amortissement λ du mouvement libre d'une sphère oscillant autour de l'un de ses diamètres au sein d'un fluide réel, immobile, de masse spécifique constante et de volume illimité et rappelée à sa position d'équilibre par un couple proportionnel à l'angle de déviation ont été données par J. Verschaffelt ([1]). En introduisant la pulsation ω_p que prendrait la sphère dans un fluide parfait de même masse spécifique que le fluide réel, on peut transformer les expressions de ω/ω_p et de λ/ω_p en faisant apparaître deux paramètres de similitude $\mathcal{V}$ et m, dont l'un $\mathcal{V}$ est essentiel.

On a $\mathcal{V} = R^2\omega_p/\nu$ et $m = \rho/\rho'$ avec R le rayon de la sphère, ρ' sa masse spécifique, ρ et ν la masse spécifique et le coefficient de viscosité cinématique du fluide.

Pour $\mathcal{V}$ supérieur à 100, $(1/2)(\lambda/\omega)$ et λ^2/ω^2 sont négligeables devant 1 et $(\omega/\omega_p)^{\frac{1}{2}}$ peut être confondu sans erreur sensible avec 1. Les expressions de Verschaffelt peuvent alors très simplement se déduire d'une équation différentielle du deuxième ordre à coefficients constants qui s'écrit

$$(1)\qquad (I + I')\frac{d^2\alpha}{dt^2} + f_1\frac{d\alpha}{dt} + k\alpha = 0,$$

avec I le moment d'inertie de la sphère par rapport à l'axe de rotation et avec pour I' et f_1 des expressions tirées de celles données par H. Lamb ([2]) pour l'inertie fictive et le coefficient d'amortissement et déduites de l'intégration des équations de Navier-Stokes en négligeant les termes non linéaires. Ces expressions s'écrivent

$$(2)\qquad I' = \frac{4\sqrt{2}}{3}\pi\rho R^5 \mathcal{V}^{-\frac{1}{2}},$$

$$(3)\qquad f_1 = \frac{4}{3}\pi\rho R^5\omega_p\left(\mathcal{V}^{-1} + \frac{1}{2\sqrt{2}}\mathcal{V}^{-\frac{1}{2}}\right).$$

Les mesures que nous avons effectuées avec une sphère de 3,01 cm de rayon,

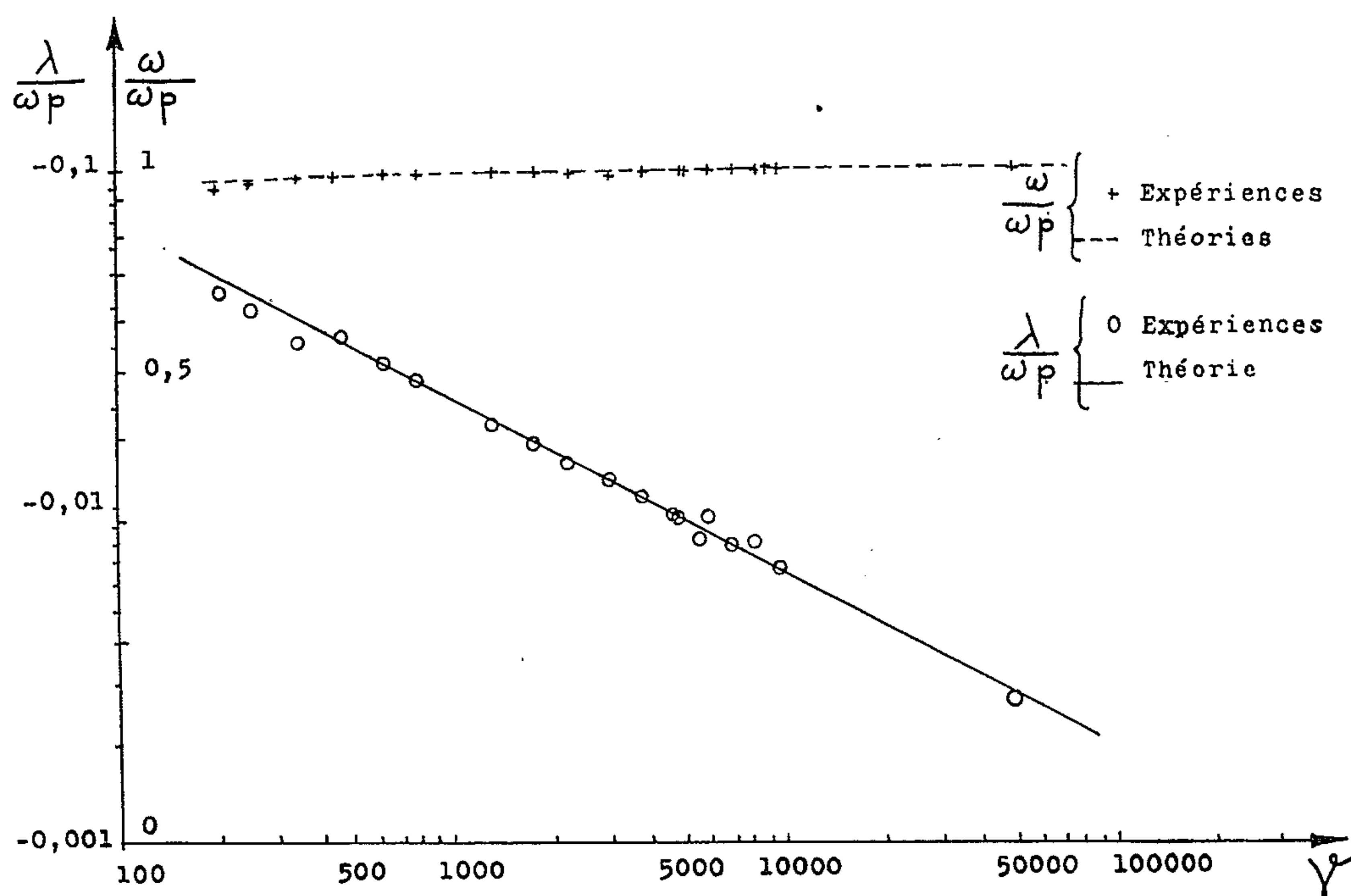
(*) Séance du 16 mai 1955.

([1]) J. Verschaffelt, *Proc. Acad. Amsterdam*, 18, n° 1, 1916.

([2]) *Hydrodynamics*, 6e édit., New-York, Dover Publications, 1945, p. 642.

oscillant dans des liquides de différente viscosité (ν variant de 0,00934 à 2,262) montrent que dans le domaine exploré caractérisé par m voisin de 0,36 et $190 < \mathcal{V} < 50\,000$, les résultats théoriques représentent bien les phénomènes réels pourvu qu'on se limite au cas des oscillations d'amplitude infiniment petite.

Les résultats de ces expériences sont groupés dans la figure où sont portées en coordonnées logarithmiques les variations de λ/ω_p et ω/ω_p en fonction de $\mathcal{V}$.



Dans le cas d'oscillations d'amplitude finie, les expériences montrent que pour un $\mathcal{V}$ donné, le quotient $\theta_n = (A_n - A_{n+1})/(x_n - x_{n+1})$ avec $A_n = x_n/x_{n+1}$ (x_n et x_{n+1} étant deux élongations maxima successives d'un même côté) est indépendant de n. En même temps on constate que les oscillations sont isochrones. Il y a lieu de penser dans ces conditions en se basant sur les calculs de Kryloff-Bogoliuboff ([3]) et par analogie avec les cas déjà traités des oscillations de translation d'une sphère dans un fluide visqueux ([4]) et des oscillations d'une colonne liquide dans un tube en U ([5]), que dans le cas d'oscillations finies, l'équation différentielle représentant très approximativement les phénomènes

([3]) MINORSKY, *Introduction to non linear Mechanics*, p. 183 (J. W. EDWARDS, *Ann. Arbor*, 1947).

([4]) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1097.

([5]) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1138.

réels sera obtenue en ajoutant au premier membre de l'équation (1) un terme supplémentaire

$$f_2 \left| \frac{d\alpha}{dt} \right| \frac{d\alpha}{dt}.$$

L'intégration approchée de l'équation ainsi modifiée qui est licite dans le domaine exploré permet de trouver, par comparaison avec l'expérience, l'expression semi-empirique de f_2 qui s'écrit

$$f_2 = 0{,}013\,\pi\rho R^5 \left[\frac{1}{m} + \frac{5\sqrt{2}}{2} \varphi^{-\frac{1}{2}} \right] \varphi^{-\frac{1}{4}}. \tag{4}$$

La présente Note généralise les résultats obtenus pour les oscillations de translation de la sphère.

ASTROPHYSIQUE. — *Les Céphéides, rougissement et variation du rayon.* Note (*) de Mlle **Renée Canavaggia**, présentée par M. André Danjon.

Nous appelons *couleurs* dans ce qui suit les couleurs de Stebbins modifiées de la façon suivante : elles sont rapportées à δ *Cep*$_{0,70}$ (phase 0,70 de δ *Cep*) et la couleur G est posée égale à zéro. D'après la loi d'absorption interstellaire de Morgan et Harris, on passe des couleurs observées I, R, G = 0, B, V, U aux couleurs de l'étoile rougie de V-I = 0,100 par addition de $i = -0{,}063$, $r = -0{,}028$, $g = 0$, $b = +0{,}019$, $v = +0{,}037$, $u = +0{,}062$.

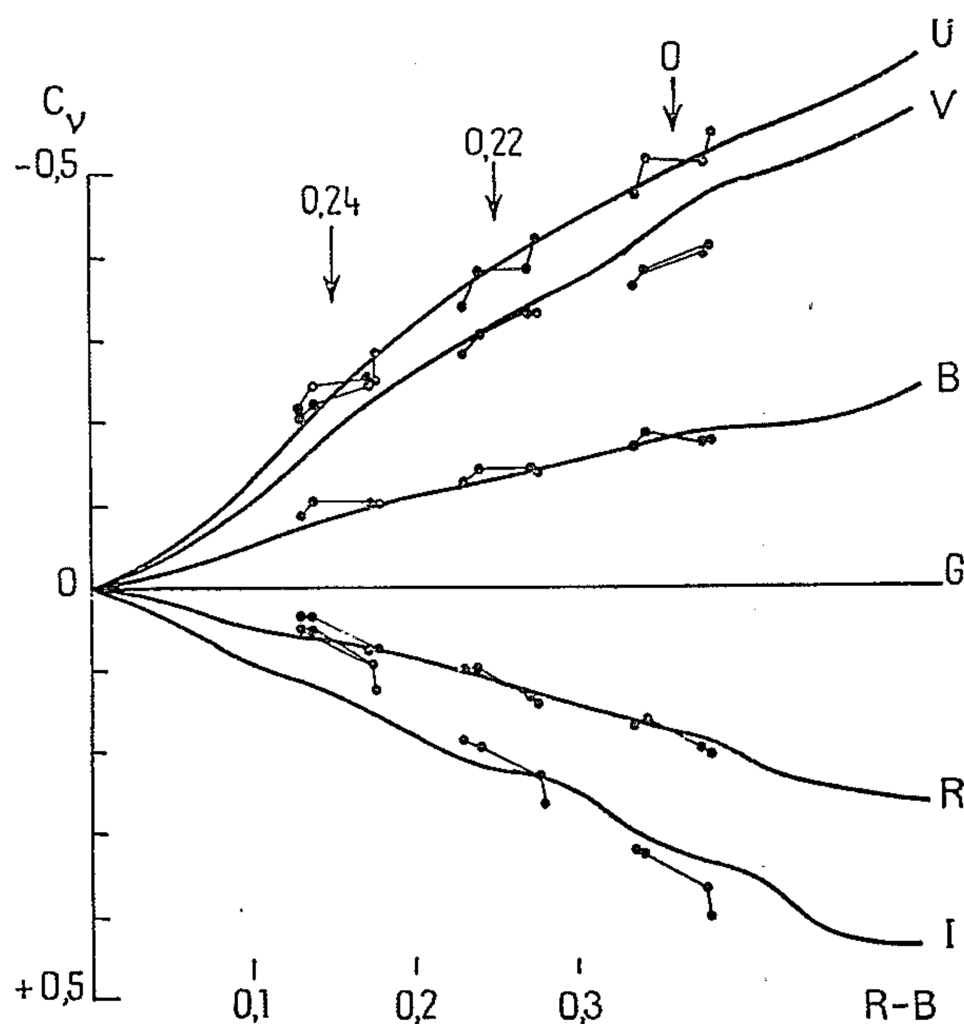
Graphique des indices de δ Cep. — Portons en abscisses, pour chaque phase, l'indice R-B, en ordonnées les couleurs C_v. Les configurations d'indices des différentes phases sont ainsi juxtaposées en un graphique à six branches. Le graphique n'est pas altéré par un rougissement de δ *Cep*, tous les états de δ *Cep* étant à un même degré de rougissement.

1. *Rougissement de* η Aql *par rapport à* δ Cep. — On fait le graphique des indices de η *Aql* (l'origine des couleurs étant toujours δ *Cep*$_{0,70}$). Il présente les caractères d'un rougissement interstellaire (à R-B égal, η *Aql* a plus de I et de V que δ *Cep*). On cherche une correction d'absorption de η *Aql* qui fasse coïncider les six branches. Le dérougissement I-V = 0,23 satisfait à peu près à la condition. On peut admettre l'interprétation suivante : 0,23 est effectivement le rougissement de η *Aql* par rapport à δ *Cep*. Les deux Céphéides passent par les mêmes configurations d'indices. Leur évolution, à ce point de vue, ne se distingue que par le facteur *temps* (classification de Kukarkin et Eggen).

2. *Supergéantes* FI *et* GI *et rougissement de* δ Cep. — On cherche si l'on peut ramener les indices des Supergéantes à ceux de δ *Cep* par un rougissement, en superposant au graphique de δ *Cep* les couleurs de l'étoile progressivement

(*) Séance du 16 mai 1955.

rougie ou dérougie. On trouve ainsi, par exemple, que HD 14662 (F 7 I*b*), dérougie de I-V = 0,70, présente sensiblement les mêmes indices que δ *Cep*$_{0,18}$. (Les cas aussi simples sont cependant exceptionnels.) Les cas les plus intéressants sont ceux où l'étoile peut être ramenée à δ *Cep* par un rougissement. C'est semble-t-il le cas de la Polaire (des observations de 1944 tout au moins). Le rougissement ainsi mis en évidence (V-I = 0,22) peut être interprété comme un rougissement minimum de δ *Cep* (à compléter par ce que l'on sait de l'absorption au voisinage du Pôle).



On a superposé au Graphique des Indices de δ Cep les quatre observations de la Polaire de 1944, non corrigées (à droite), puis rougies de 0,22 et de 0,24 dans l'échelle V-I.

3. *Variation relative du rayon des Céphéides.* — La variation du rayon de δ *Cep* et de η *Aql*, par exemple, peut être déterminée par deux méthodes : La méthode classique conduit à une courbe $\Delta \log R$ de forme classique et de petite amplitude, la méthode des modèles à une courbe en arceau de grande amplitude. Les deux méthodes admettent l'hypothèse de base de Wesselink : deux états d'une même Céphéide qui ont mêmes indices de couleur ont aussi mêmes brillances. Si l'on admet l'interprétation donnée au paragraphe 1, on peut grouper les états de δ *Cep* et de η *Aql* en couples d'états de mêmes indices et voir ce que donne l'hypothèse de base, étendue à l'ensemble des deux Céphéides, au sujet de la variation des rayons. Donnons seulement un exemple numérique : η *Aql* ayant été ramenée au mieux au rougissement de δ *Cep*, choisissons deux couples d'états de mêmes indices : Soit δ *Cep*$_{0,085}$ et η *Aql*$_{0,00}$ le couple 1, δ *Cep*$_{0,50}$ et η *Aql*$_{0,41}$ le couple 2 et soient Δm et ΔR les accroissements de magni-

tude et de rayon d'une Céphéide qui passe d'un état 1 à un état 2. Les différences $(\Delta m_i)_\delta - (\Delta m_i)_\eta$, pour $i = \mathrm{I}, \mathrm{R}, \ldots, \mathrm{U}$, sont égales dans la mesure où l'égalité des indices a pu être réalisée, et d'après l'hypothèse de base, elles donnent en vraie grandeur la différence $(5\Delta \log \mathrm{R})_\eta - (5\Delta \log \mathrm{R})_\delta$. Celle-ci est de 0,14, pour les couples considérés, d'après la méthode des modèles, de 0,06 ou 0,07 seulement d'après la méthode classique. Les magnitudes de Stebbins, lues sans corrections sur les courbes expérimentales, donnent de I à U : 0,155, 0,130, 0,153, 0,130, 0,155 et 0,152.

Ainsi l'hypothèse de base étendue à l'ensemble des deux Céphéides est en accord avec la méthode des modèles et est incompatible avec la méthode classique.

ASTROPHYSIQUE. — *La température d'excitation des raies faibles et fortes.* Note (*) de M. **Henri van Regemorter**, présentée par M. André Danjon.

La température d'excitation des raies fortes n'a plus le sens d'une moyenne des températures superficielles d'une étoile.

Avec les notations de Pecker et de Claas (1), (2) on peut mettre l'expression de la largeur équivalente sous la forme

$$\frac{W}{\lambda} = \frac{\pi e^2}{mc^2} A_{el} g f \lambda \int_0^\infty g(\tau) \frac{1,49}{U^+} \frac{P_e}{T^{\frac{5}{2}}} 10^{(E_i - \chi)\theta} \varphi(xa)\, d\tau. \qquad (1)$$

Minnaert a déjà donné une interprétation correcte de la notation de température d'excitation dans le cas des raies faibles ($\varphi(xa) = 1$). Le glissement horizontal AB pour amener à coïncider deux branches χ_0 et χ_1 de courbe de croissance, définit la température d'excitation $AB = (\chi_0 - \chi_1)\theta_{ex}$. Si l'on utilise la formule correcte (1) avec $\varphi(xa) = 1$ on peut donner une signification physique à la notion de température d'excitation

$$10^{(\chi_0 - \chi_1)\theta_{ex}} = \frac{\int_0^\infty g(\tau)\theta^{\frac{5}{2}} \frac{P_e}{k} 10^{(E_i - \chi_0)\theta} d\tau}{\int_0^\infty g(\tau)\theta^{\frac{5}{2}} \frac{P_e}{k} 10^{(E_i - \chi_1)\theta} d\tau}. \qquad (2)$$

La température d'excitation apparaît donc bien comme une certaine moyenne définie par la formule (2), moyenne des températures superficielles de l'étoile. Avec le modèle Barbier, Minnaert (3) trouvait une légère variation de θ_{ex} avec χ (100° pour $\Delta\chi = 2$ V). Mais ce calcul ne s'applique qu'aux raies

(*) Séance du 16 mai 1955.

(1) *Ann. Astroph.*, 14, 1951, p. 115.

(2) *Rech. Astr. Utrecht*, 1951.

(3) *B. A. N.*, 339, 1948, p. 399.

faibles, et l'on peut se demander à quoi correspond la notion de température d'excitation pour les raies moyennes et fortes.

La température d'excitation est communément calculée en mesurant la valeur du glissement moyen des branches *entières* des courbes de croissance, qui comprennent des raies moyennes et des raies fortes, aussi bien que des raies faibles.

Mais pour les raies fortes, deux raies de potentiels d'excitation différents χ_0 et χ_1 qui ont même largeur équivalente Log W/λ ont des forces d'oscillateur différentes gf_0 et gf_1 de telle sorte que le rapport (2) devient

$$10^{(\chi_0-\chi_1)\theta'_{ex}} = \frac{L(\chi_0 gf_0)}{L(\chi_1 gf_1)},$$

formule qui montre avec évidence que dans ce dernier cas θ'_{ex} dépend de gf_0 et gf_1 donc d'une façon compliquée de l'intensité des raies. On ne peut donc pas assimiler cette température d'excitation à une moyenne des températures superficielles de l'étoile.

Lorsqu'on fait le calcul en se donnant un modèle et en utilisant les formules (1), on trouve une diminution très sensible de la température d'excitation avec l'intensité de la raie; cette variation de la température d'excitation dépend du modèle utilisé et atteint plusieurs centaines de degrés.

Avec le modèle Barbier, pour des raies du palier de la courbe de croissance, on trouve une température d'excitation *inférieure* à la température de surface du Soleil.

Pour les raies faibles (coïncidences des parties rectilignes) on trouve $\theta_{ex} = 0,94$. Pour les raies moyennes (correspondant aux raies les plus fortes du titane) on trouve $\theta'_{ex} = 1,05 [\theta_0 = 1,03]$.

On ne peut donc tirer argument des basses températures d'excitation pour conclure à une température de surface froide.

Il est aussi impossible de construire en toute rigueur une et une seule courbe de croissance par le glissement des branches correspondant aux différentes valeurs de χ.

On retrouve ainsi qualitativement le phénomène mis en évidence par King et Wright ([4]) que ces auteurs interprètent comme une variation de la microturbulence avec le potentiel d'excitation.

Il est aussi possible d'interpréter ainsi, du moins qualitativement, les différences inexpliquées entre les températures d'excitation de corps différents à potentiels d'ionisation voisins : c'est ainsi que le Vanadium ($\theta_{ex} = 0,94$) a surtout des raies faibles, le titane $\theta_{ex} = 1,06$ des raies faibles et moyennes, le chrome ($\theta_{ex} = 1,33$) des raies faibles, moyennes et fortes.

([4]) *Ap. J.*, **106**, 1947, p. 224.

Pour les raies faibles, on peut faire correspondre à une θ_{ex} un $\bar{\tau}(\theta_{ex})$ de formation de la raie. On ne peut plus le faire pour les autres.

Pour les raies faibles, Minnaert a défini un τ moyen correspondant à peu près à $\bar{\tau}(\theta_{ex})$ et inversement divers auteurs ont déduit le modèle de surface du Soleil en faisant correspondre $\bar{\tau}(\theta_{ex}) = \bar{\tau}$ Minnaert (5). Mais il faut préciser que ce calcul n'a pas de sens si l'on utilise les valeurs de θ_{ex} calculées avec l'ensemble des raies faibles, moyennes et fortes.

ACOUSTIQUE. — *Ondes sonores émises par un jet d'air.* Note (*) de Mlle **Marie Merle**, présentée par M. Jean Cabannes.

Un jet d'air supersonique émet des ondes sonores que l'on peut visualiser par une méthode optique (*fig.* 1).

Pour relever les fréquences émises, pour une pression-réservoir donnée, nous avons utilisé un montage strioscopique utilisant pour source de lumière une lampe au néon alimentée par une hétérodyne. L'éclairage stroboscopique de la lampe nous a ainsi permis d'observer sélectivement la répartition spectrale d'émissions à différentes fréquences (la pression-réservoir étant maintenue rigoureusement constante) à savoir :

— Une émission sphérique se propageant vers l'aval du jet et centrée sur l'orifice de sortie.

Une deuxième émission de même fréquence se propageant vers l'amont et visiblement centrée sur le quatrième ou le cinquième chaînon, là où le jet cesse de posséder un aspect périodique pour devenir tourbillonnaire.

— Une émission normale au jet de fréquence double des précédentes, plus faible et étroite.

— Enfin, quatre faisceaux directifs de fréquence égale à l'émission normale dirigés deux vers l'amont et deux vers l'aval et faisant un angle de 30° environ avec l'axe horizontal.

(A remarquer que ces émissions à fréquences élevées n'ont pu être observées que pour certaines pressions.)

Dans cette étude, nous nous sommes occupée uniquement des émissions principales en amont et en aval du jet.

En utilisant trois tuyères convergentes de révolution de diamètres différents (8, 6 et 4 mm) et en faisant varier pour chacune d'elles la pression-réservoir de 2, 3 à 5 kg/cm² (en deçà et au-delà de ces pressions le phénomène étant soit trop faible, soit trop complexe pour faire des observations utiles), nous avons constaté que la fréquence est une fonction décroissante de la pression-réservoir

(5) Michard, *Ann. Astroph.*, 16, 1953.

(*) Séance du 9 mai 1954.

et qu'il existe des discontinuités de fréquence divisant l'étendue des pressions possibles en trois domaines :

— $P_r < 3,1$ kg/cm²,
— P_r compris entre 3,1 et 4,9 kg/cm²,
— $P_r > 4,9$ kg/cm².

(Dans ce dernier domaine, la turbulence est forte et plusieurs fréquences semblent coexister.)

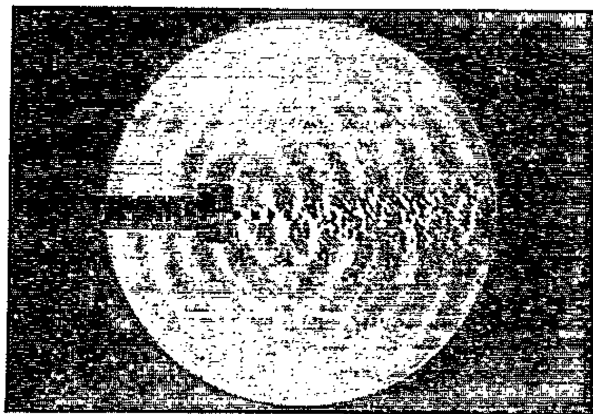


Fig. 1.

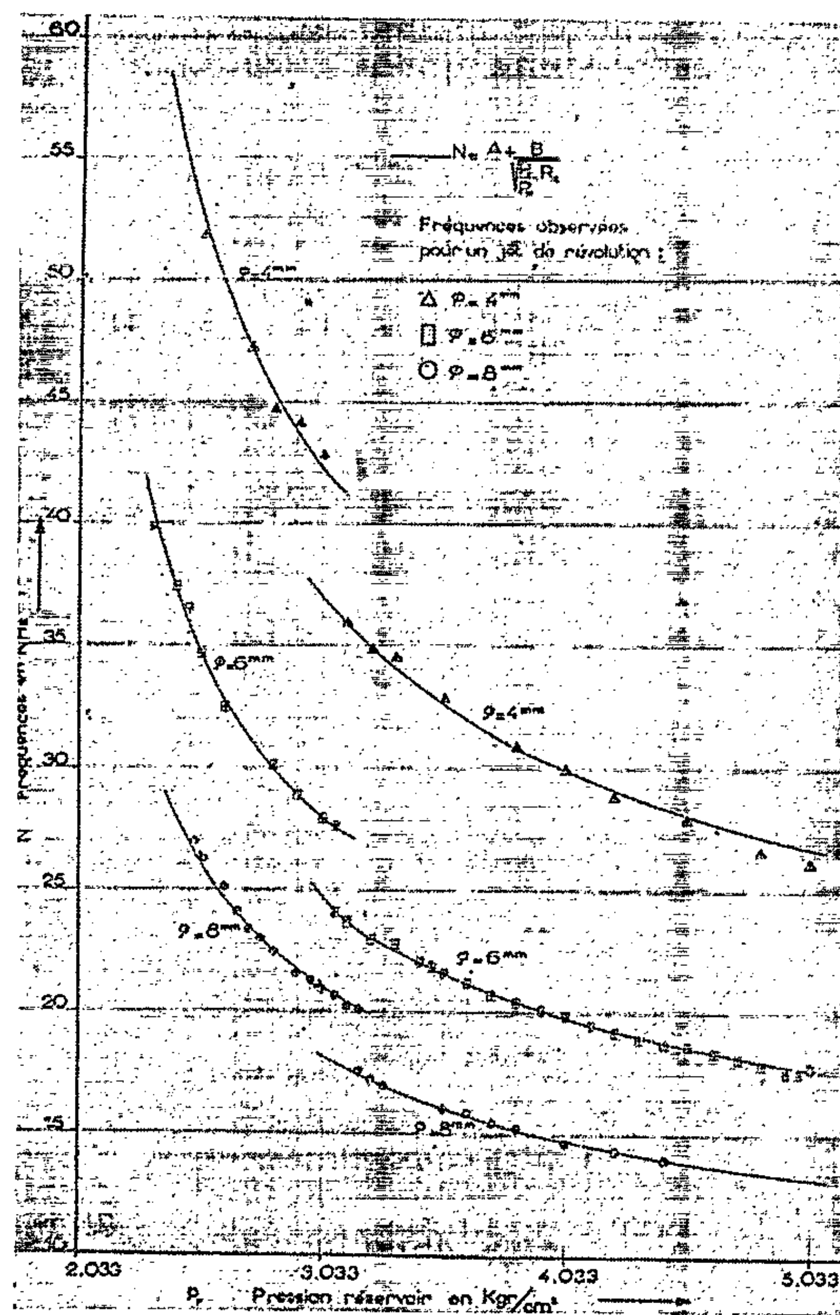


Fig. 2.

Fig. 1. — Striogramme d'un jet de 8 mm $P_r = 4,03$ kg/cm², N = 14,640 Hz.

La relation

$$N = \frac{\alpha V}{d} + \beta \frac{V}{d\sqrt{R - R_c}}$$

(N, fréquence sonore émise; *d*, diamètre de la buse; V, vitesse du son; R, rapport des pressions; R_c, rapport critique) rend compte de l'ensemble du phénomène et offre une bonne correspondance avec les points expérimentaux, ainsi que l'on peut s'en rendre compte sur la figure 2, si l'on donne aux coefficients α et β des valeurs constantes dans chaque domaine de pression considéré.

Les discontinuités de fréquence constatées n'ont pas une distribution au hasard mais au contraire sont très étroitement liées à la structure périodique du jet, laquelle présente précisément aux pressions limites 3,1 et 4,9 des changements importants [1].

THERMOCINÉTIQUE. — *Sur la convection naturelle de la chaleur par les fils.* Note (*) de M. **Pierre Vernotte**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Il est classique de chercher à mesurer le coefficient de convection d'un fil en l'échauffant, en régime permanent, par effet Joule : l'écart de température avec l'air est donné par l'intensité I du courant et la différence de potentiel V entre les extrémités du fil dont les propriétés électriques sont censées connues, et la puissance convectée, par la valeur de l'effet Joule (il est, normalement, facile de tenir compte de la dissipation par rayonnement pur).

Plus précisément, la température ambiante étant supposée fixe et prise pour zéro, l'équation de la chaleur s'écrit, pour le fil supposé *horizontal* afin que la convection ne dépende pas de l'abscisse

$$-s\frac{d}{dx}\left(\lambda\frac{dT}{dx}\right)+p\,H(T)=\rho(T)\frac{I^2}{s} \qquad (1)$$

p et s sont respectivement le périmètre et l'aire de la section droite du fil de longueur $2L$, I, l'intensité du courant de chauffage, ρ, λ, H, respectivement la résistivité électrique, la conductivité thermique et la fonction de convection du fil, T étant l'écart de température (on prendra l'origine des coordonnées au milieu du fil).

Par intégration de (1) membre à membre, on pourrait écrire une relation entre la fonction de convection moyenne, la température moyenne T_m (déduite de la comparaison de V et de I), la puissance dissipée, et les pertes par les bouts du fil. Mais on cherche des coefficients de convection et, pour ce faire, on stylise en admettant que λ est constant, que $H(T)$ est de la forme hT (h est le coefficient de convection), et $\rho(T)$, de la forme $\rho_0(1+\alpha T)$. L'équation (1) prend la forme linéaire

$$-\lambda s\frac{d^2T}{dx^2}+\left(h-\frac{\alpha\rho_0 I^2}{ps}\right)pT=\frac{\rho_0 I^2}{s}, \qquad (1')$$

et s'intègre en

$$T=B-A\,\mathrm{ch}\,\beta x,\qquad \text{où l'on a posé}\quad \beta^2=\left(h-\frac{\alpha\rho_0 I^2}{ps}\right)\frac{p}{\lambda s}.$$

(1) M. Merle, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1972; A. Powell, *Acoustics aircraft engineering*, janvier 1954; A. Powell, *The aeronautical quarterly*, février 1953; R. Kling, *Actes du Colloque international de Mécanique* (Poitiers, 1950), II (*Publ. scient. et tech. Minist. Air*, n° 250).

(*) Séance du 16 mai 1955.

On écrit que l'échauffement est nul aux extrémités (si les bouts étaient seulement refroidis par convection, rien d'importante ne serait changé au calcul). Il en résulte finalement la solution

$$\frac{\beta L \operatorname{th} \beta L}{\beta L - \operatorname{th} \beta L}\left(h - \frac{\alpha \rho_0 I^2}{ps}\right) p T_m = \frac{\rho_0 I^2}{s}. \tag{2}$$

Cette intégration, qui donnerait h, est bien connue. Si le paramètre βL est assez notable (> 4), th βL se réduit à 1. Mais il n'est jamais assez grand pour que le premier facteur du premier membre se réduise lui aussi à 1. D'où la nécessité d'une correction qu'il est classique d'effectuer en opérant sur plusieurs fils ne différant que par la longueur. L'expérience n'infirme pas une correction suivant la loi homographique $\beta L/(\beta L - 1)$ suggérée par (2). Mais nous avons suffisamment insisté sur l'indifférence de la forme des lois représentatives pour savoir que cela ne prouve nullement que la correction doive être homographique. En fait, il serait inutile de faire varier L pourvu que l'on connaisse, même grossièrement, λ. L'inconnue h figure en effet dans βL (avec λ); on trouve seulement la complication d'une résolution par approximations successives.

Quelles conclusions tirer de l'équation (2)? Si l'on cherche avant tout à étudier comment varie la convection avec l'écart T ou avec le diamètre du fil, cette équation est parfaitement suffisante, la correction homographique constituant une amélioration certaine. Il n'en serait plus de même si l'on prétendait en tirer une connaissance très précise du coefficient de convection en valeur absolue; dans ce cas, non seulement la correction de l'influence des bouts, telle qu'elle a été faite, ne peut être retenue, mais on ne peut même pas chercher à l'améliorer, car c'est *toute* l'équation (1)', dont elle provient, qui est gravement insuffisante : λ dépend en général assez notablement de la température, et H/T, qui doit à peu près se formuler $a_0 + a_1 T^{1/6} + a_2 T^{7/6}$, est loin d'être une constante.

En considérant λ comme fonction linéaire de la température, et réduisant H/T aux termes en a_0 et a_1, on pourrait intégrer (1), péniblement, par approximations successives, mais ce serait sans effet car il y a trop de coefficients inconnus pour que suffise la mesure de T_m. Il faudrait changer complètement de méthode, et, sans faire d'hypothèse sur λ et H, fonder la détermination de la convection sur le relevé d'une distribution de température, exactement comme si on voulait étudier la conductivité ou le rayonnement. Nous avions bien montré [1] qu'on pouvait sensiblement tenir compte de la variabilité des propriétés physiques en appliquant simplement une retouche à la température ambiante, ici, en faussant légèrement ρ_0. Mais cette retouche n'étant pas connue *a priori* et ne pouvant résulter que de l'étude de la distribution $T(x)$,

---

[1] *Publ. Scient. Tech. Minist. Air*, série grise, n° 224, § 2,536.

il est impossible de tirer parti de cette idée pour faire mieux la simple correction homographique. Quelle que soit la façon dont on s'y prenne, d'ailleurs, on aura un contrôle des résultats dans le fait que h sera trouvé *indépendant* de la nature du fil, dans les conditions ordinaires de pression.

Il semble finalement que la seule procédure simple et sûre serait de fixer les extrémités du fil, horizontal, à des supports métalliques chauffés électriquement à la même température que le fil dont la température serait alors *uniforme*, ce qui éviterait toute correction, ces petits fours-supports étant dessinés comme nous l'avons indiqué antérieurement (²) pour que soit évitée autant que possible une *interaction* entre leur convection et celle du fil.

ÉLECTRICITÉ. — *Rôle de la condition de Mandelstam dans les oscillations d'une lampe au néon.* Note (*) de M. **Pierre Jean**, présentée par M. Jean Cabannes.

L'auteur appliquant la condition de Mandelstam montre que les oscillations de relaxation ne peuvent pas se produire dans certains cas où une théorie moins complète pouvait en suggérer l'existence.

On a exposé précédemment une théorie des oscillations de relaxation qui permet d'interpréter des résultats expérimentaux (¹). Cette théorie donnait une condition nécessaire pour qu'il y ait oscillation, mais qui dans le cas général n'est pas suffisante.

Conditions d'oscillation. — On s'occupe ici des oscillateurs régis par une équation de la forme

$$\frac{dy}{dt} = \dot{y} = f(y). \qquad (a)$$

La théorie précédente prévoit l'existence d'oscillations lorsque $f(y)$ est bivalent entre deux valeurs y_1 et y_2 de y ($y_1 < y_2$) avec $f(y) > 0$ sur la branche $y < y_2$ et $f(y) < 0$ sur la branche $y > y_1$. Mais la transition brusque (le saut) entre les deux régimes caractérisés par la bivalence de $f(y)$ ne se fait pas d'une façon arbitraire; on montre avec Mandelstam (²) que l'énergie du système pendant ce saut doit être constante. Les oscillations de relaxation se produiront lorsque les trois conditions suivantes seront satisfaites simultanément :

1° Bivalence de $f(y)$;

2° Signe convenable de $f(y)$ sur chacune de ses branches;

(²) *Science et Industrie*, édit. Constr. Méc. Énergie, 1933, nᵒˢ 228-233.

(*) Séance du 16 mai 1955.

(¹) P. Jean, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2059.

(²) N. Minorsky, *Non-linear Mechanics;* J. W. Edwards, *Ann. Arbor.*, 1947, p. 395.

3° Possibilité de trouver comme état initial du second régime un état tel que l'énergie du système y soit la même que l'énergie caractérisée par l'état final du premier régime (condition de Mandelstam).

Cas de l'oscillateur résistance-capacité-lampe au néon. — Dans ce cas (*fig.* 1) les lois de Kirchhoff donnent $RC\dot{v} = E - v - Ri$ où $i(v)$ est la caractéristique, bivalente, de la lampe. Cette équation est du type (a); $f(v)$ est bivalent et a les signes convenables si

$$v_a < E < v_e + Ri_0,$$

v_a et v_e étant les tensions d'allumage et d'extinction de la lampe et i_0 le courant qui la traverse pour $v = v_e$ $(i_0 \neq 0)$.

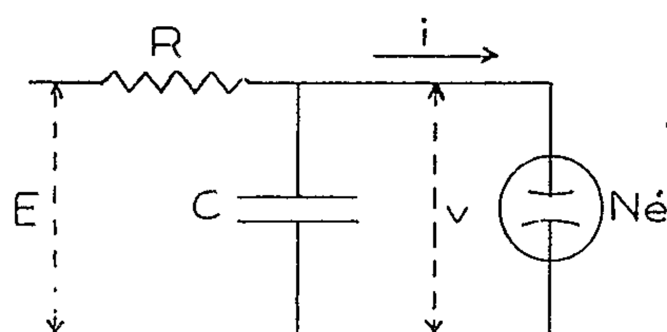


Fig. 1.

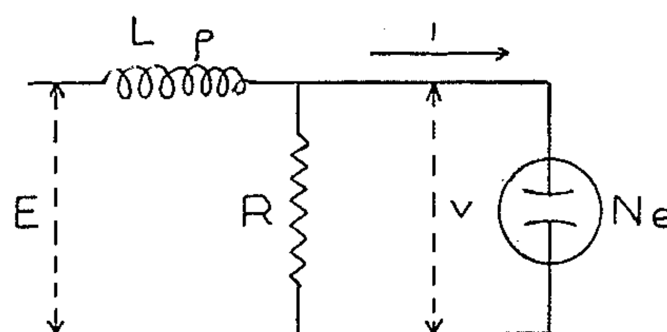


Fig. 2.

L'énergie du système est localisée dans la capacité; la condition de Mandelstam implique donc que durant les sauts la tension v reste constante. Cette condition étant satisfaite passe inaperçue et n'est pas explicitée.

Circuit comprenant une résistance, une self et une lampe au néon. — Les lois de Kirchhoff donnent ici (*fig.* 2)

$$\frac{L}{R}(1 + Ri'_v)\dot{v} = E - v - \rho\left(i + \frac{v}{R}\right), \qquad \text{avec} \quad i'_v = \frac{di}{dv}.$$

$f(v)$ est bivalente, la seconde condition sera satisfaite si

$$v_a\left(1 + \frac{\rho}{R}\right) < E < v_e\left(1 + \frac{\rho}{R}\right) + Ri_0$$

et l'on pourrait concevoir un processus d'oscillations qui n'a jamais cependant été observé. L'énergie étant ici localisée dans la self, la condition de Mandelstam implique que durant le saut l'intensité $I = i + (v/R)$ du courant qui la traverse reste constante. Avant le saut $v = v_a$, $i = 0$, après on devra avoir i et v tels que $Ri + v = v_a$. Or dans le second régime $v > v_e$ et $i > i_0$, on devra donc avoir $Ri + v > Ri_0 + v_e$ soit $v_a > Ri_0 + v_e$ et

$$\frac{1}{R} > \frac{i_0}{v_a - v_e},$$

condition qui n'est pas satisfaite si la précédente l'est, celle-ci impliquant

$$\frac{1}{R} + \frac{1}{\rho} < \frac{i_0}{v_a - v_e}.$$

Ce montage ne donne donc pas d'oscillations de relaxation les trois conditions requises ne pouvant pas être satisfaites en même temps. Il en est de même si l'on place autrement les éléments du circuit (self, résistance, lampe au néon).

Conclusion. — L'incompatibilité des diverses conditions dans ce dernier cas provient de la caractéristique de la lampe. Sans doute les résultats seraient-ils changés si au lieu d'une caractéristique bivalente $i(v)$ on avait une caractéristique bivalente $v(i)$.

ÉLECTROTECHNIQUE. — *La détermination des réactances des fuites lors du fonctionnement en charge des machines asynchrones d'induction.* Note (*) de MM. **Max Teissie-Solier**, **Jean Lagasse** et **Yves Sevely**, transmise par M. Charles Camichel.

Les auteurs proposent une extension de la méthode de résonance et son application à la détermination des réactances des fuites, dans les conditions du fonctionnement en charge, aussi bien des machines d'induction à rotor bobiné à bagues que de machines à rotor en court-circuit.

Dans des Notes précédentes ([1]), deux d'entre nous ont proposé pour la détermination des réactances des fuites des moteurs asynchrones d'induction, l'emploi de la méthode de résonance des harmoniques. Cette méthode, que nous désignerons sous le nom de méthode série, consiste à brancher aux bornes d'un enroulement du moteur des capacités variables, tandis que l'autre enroulement est alimenté par une tension alternative déformée par la présence d'un harmonique.

La courbe représentative des variations du courant dans les condensateurs en fonction de la capacité de ceux-ci permet de déterminer, ramenée au fondamental, la réactance des fuites de la machine.

Si au contraire le moteur étant alimenté sous tension normale, on insère les capacités en parallèle sur le primaire, tandis que le secondaire est en court-circuit et que le moteur est en rotation, on montre que le courant harmonique fourni par le réseau passe par un minimum lorsque la condition

$$\frac{(r^2+n^2N^2\omega^2)\,C\omega}{N\omega}=1$$

est satisfaite.

Or, plus le rang de l'harmonique considéré est élevé, plus le terme r^2 devient négligeable devant $n^2N^2\omega^2$. La relation ci-dessus se réduit alors à

$$n^2NC\omega^2=1$$

(*) Séance du 9 mai 1955.

([1]) *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 146; **236**, 1953, p. 907.

qui permet de déterminer la valeur de la réactance intervenant dans le fonctionnement considéré de la machine.

Nous avons appliqué la méthode ci-dessus, que nous qualifierons de méthode parallèle, à la détermination de la réactance des fuites de plusieurs machines asynchrones à rotor bobiné à bagues.

Les résultats obtenus sont en très bonne concordance avec ceux déduits de la méthode de résonance-série ainsi que le montre le tableau ci-contre dans lequel figure, en fonction de la tension d'alimentation, la valeur des réactances déduites de l'application des deux méthodes à un moteur de 9 cV. La vérification du passage à la résonance était contrôlée à l'aide d'un appareil analyseur d'harmoniques.

Volts	50.	100.	130.	170.	200.	230.
Méthode série........	0,780	0,785	0,780	0,710	0,640	0,570
Méthode parallèle.....	0,760	0,760	0,755	0,710	0,650	0,585

Cette nouvelle méthode, ou méthode parallèle, présente de nombreux avantages puisqu'elle permet :

de déterminer la réactance des fuites d'une machine asynchrone pour ses conditions normales de fonctionnement, à partir seulement d'une marche à vide;

d'obtenir cette réactance, même pour des machines à secondaire en court-circuit;

d'étudier la modification éventuelle des circuits de fuites d'un moteur, lors de la marche en charge et en particulier du fonctionnement réel en court-circuit.

OPTIQUE. — *Calculs sur les étalons de Fabry-Perot et les polyétalons contractés.* Note (*) de Mlle **Denise Lagarde** et M. **René Dupeyrat**, présentée par M. Jean Cabannes.

Le calcul matriciel indiqué par Dufour et Herpin (1) et précisé dans une Note précédente (2) est appliqué à l'étalon et aux polyétalons. Pour accroître la transmission au maximum, on est conduit à préciser l'usage que l'on peut faire des anti-reflets. Les polyétalons ont d'autre part des propriétés qui dépendent de leur parité.

Les calculs suivants ont pour but d'améliorer les filtres et étalons actuellement utilisés, en laissant systématiquement de côté l'absorption vraie des couches diélectriques. Il s'agira toujours d'une étude pour une radiation monochromatique λ. Nous utilisons dans le calcul les notations suivantes :

(*) Séance du 16 mai 1955.

(1) Dufour et Herpin, *Revue d'Optique*, 32, nº 6, 1953, p. 321.

(2) Lagarde et Dupeyrat, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1980.

couches haut indice H, indice n_1;
» bas » B, » n_2;
air, » n_0;
verre, » n.

Matrices de propagation q doubles couches H/B, M_q;
» » une double couche H/air, M_b;
» » une » » H/air, M_h;

les matrices de propagation des doubles couches symétriques des précédentes seront désignées par M′;

celles des couches H, B, air respectivement par μ_H, μ_B, μ_0 pour une couche simple $n_i e_i = \lambda/4$,

$$\varphi_i = \frac{2\pi n_i e_i}{\lambda} = \frac{\pi}{2}$$

Pour *toutes* les couches doubles, les matrices de propagation sont de la forme

$$M = A.1 + B\sigma_1 + C\sigma_2 + D\sigma_3 \tag{1}$$

on a toujours

$$A = A', \qquad B = B', \qquad C = C', \qquad D = -D'. \tag{2}$$

Pour *toutes* les couches simples on a

$$\mu = \alpha.1 + \beta\sigma_1 + \gamma\sigma_2 \tag{3}$$

Les valeurs des différents coefficients sont donnés dans (¹). Dans tous les cas, la matrice générale de propagation du système de couches est

$$\mathfrak{M} = \mathcal{A}.1 + \mathcal{B}\sigma_1 + \mathcal{C}\sigma_2 + \mathcal{D}\sigma_3. \tag{4}$$

APPLICATIONS. — 1° *Étalon de Fabry et Perot.* — Nous avons étudié les quatre cas possibles suivant la parité des couches des miroirs et l'ordre des couches pour $\varphi_0 = \pi/2$ ou π ce qui correspond au maximum ou au minimum de transmission pour λ. Les matrices de propagation sont les suivantes :

$$\mathfrak{M}_1 = M_q M_H \mu_0 M'_H M'_q, \qquad \mathfrak{M}_3 = M'_q M_B \mu_0 M'_B M_q,$$
$$\mathfrak{M}_2 = M_q \mu_0 M'_q, \qquad \mathfrak{M}_4 = M'_q \mu_0 M_q.$$

On retrouve au maximum les résultats connus

$\mathfrak{T} = T_0^2$ (T_0 coefficient de transmission de Fresnel pour un dioptre verre/air);

le coefficient complexe t pris entre les extrémités des couches diélectriques est toujours égal à 1.

On ne gagne rien sur la transmission en introduisant symétriquement entre verres et diélectriques un antireflet; par contre on gagne sur le contraste et sur la finesse, ce qui est bien connu.

Le tableau suivant donne pour $n_1 = 2,3$, $n_2 = 1,38$, $n = 1,5$, $n_0 = 1$ les valeurs du facteur de réflexion d'un miroir diélectrique.

Nombre de couches.	1re couche.... H.	B.	Nombre de couches.	1re couche..... H.	B.
1	31	1,4	5	86	55
2	8,9	37,5	6	75	88,4
3	66	13,9	7	92	79
4	45	70,7			

2° *Polyétalon contracté.* — La matrice générale de propagation de $m+1$ étalons contractés est

$$\mathfrak{M} = M_q[M'_q \mu_B]^m M'_q;$$

on appelle a, b, c, d, les coefficients de la matrice $M'_q \mu_B$; a_m, b_m, c_m, d_m, ceux de la puissance m de ce produit. Si on pose $a=\cos\theta$, $a_m=\cos m\theta$. Pour $\varphi=\pi/2$, $a=0$ donc $\theta=\pm\pi/2$.

Pour m pair, $a_m=\pm 1$, $b_m=c_m=d_m=0$. Les coefficients de la matrice de propagation sont, au signe près, ceux du filtre double symétrique. La transmission au maximum ne dépend ni de m, ni de q, ni des indices des deux couches; on peut l'améliorer, comme dans le cas du filtre symétrique, par addition d'antireflets sur les deux faces du verre et par un choix convenable de l'indice de ce verre.

En désignant par T_0 le coefficient de transmission de Fresnel, pour un polyétalon $\mathcal{C}'=(T_0)^2$ tandis que pour $m+1$ filtres associés $\mathcal{C}''=(T_0)^{2(m+1)}$.

Pour $n=1,5$, $n_0=1$, $m=1$, $\mathcal{C}'=92\%$, $\mathcal{C}''=70\%$.

Pour m impair, t dépend à la fois de n_0, n_1, n_2, n, m et q.

Des calculs en cours permettront de préciser la bande passante et le contraste de tels filtres.

On voit que, dans tous les cas, le maximum de transmission est obtenu pour la structure des couches diélectriques la plus symétrique, compte non tenu de l'antireflet dont l'épaisseur optique $\sum_i n_i e_i = k(\lambda/2)$. L'antireflet est intéressant s'il symétrise davantage la structure par rapport aux milieux extrêmes.

SPECTROGRAPHIE. — *Influence de l'état physicochimique d'un élément sur son spectre optique : cas du ferrosilicium et du ferrobore.* Note (*) de M. **Henri Triché** et Mlle **Josette Simon**, présentée par M. Paul Pascal.

Les spectres des ferrosiliciums et des ferrobores montrent un renforcement des raies d'arc si on les compare au spectre du fer pur, bien qu'il ne se forme pas d'oxyde volatil par réaction entre l'électrode et le gaz initial. L'attribution du renforcement des raies d'arc à une pulvérisation plus rapide est confirmée par des expériences directes de pulvérisation cathodique.

(*) Séance du 9 mai 1955.

Nous avons d'abord montré ([1]) que les intensités relatives des raies du fer excité par l'étincelle de Tesla varient suivant que les électrodes sont constituées par du fer pur, du sulfure de fer et du carbure de fer; nous en avions conclu que le spectre d'un élément varie avec son état physicochimique. Dans une autre étude ([2]) nous avons montré que si l'on fait varier la nature de l'atmosphère où jaillit l'étincelle, le spectre du fer pur subit des modifications très importantes; en particulier dans l'anhydride carbonique et le gaz sulfureux, le spectre du fer pur est analogue à celui qu'on obtient dans l'air avec la cémentite et le sulfure de fer. On pouvait donc se demander si les anomalies observées pour ces deux composés ne sont pas dues uniquement à la formation d'un gaz perturbateur pendant le passage de l'étincelle dans l'air. Cependant l'étude des spectres de divers métaux purs obtenus dans des atmosphères variées nous a conduit à conclure que l'introduction du métal dans la décharge se fait par pulvérisation cathodique, c'est-à-dire par bombardement des électrodes par les ions du gaz. On peut s'attendre à ce que la pulvérisation introduise un élément d'une électrode avec une vitesse plus ou moins grande suivant l'état physicochimique de cet élément. Nous avons constaté qu'il en est bien ainsi en comparant le spectre du fer pur à ceux d'alliages de fer et de silicium ou de fer et de bore; pour ces alliages il y a renforcement des raies d'arc bien qu'il n'y ait pas formation d'oxyde gazeux. (Leur teneur en carbone est faible 0,5 à 1 %, cémentite 6,67 %.)

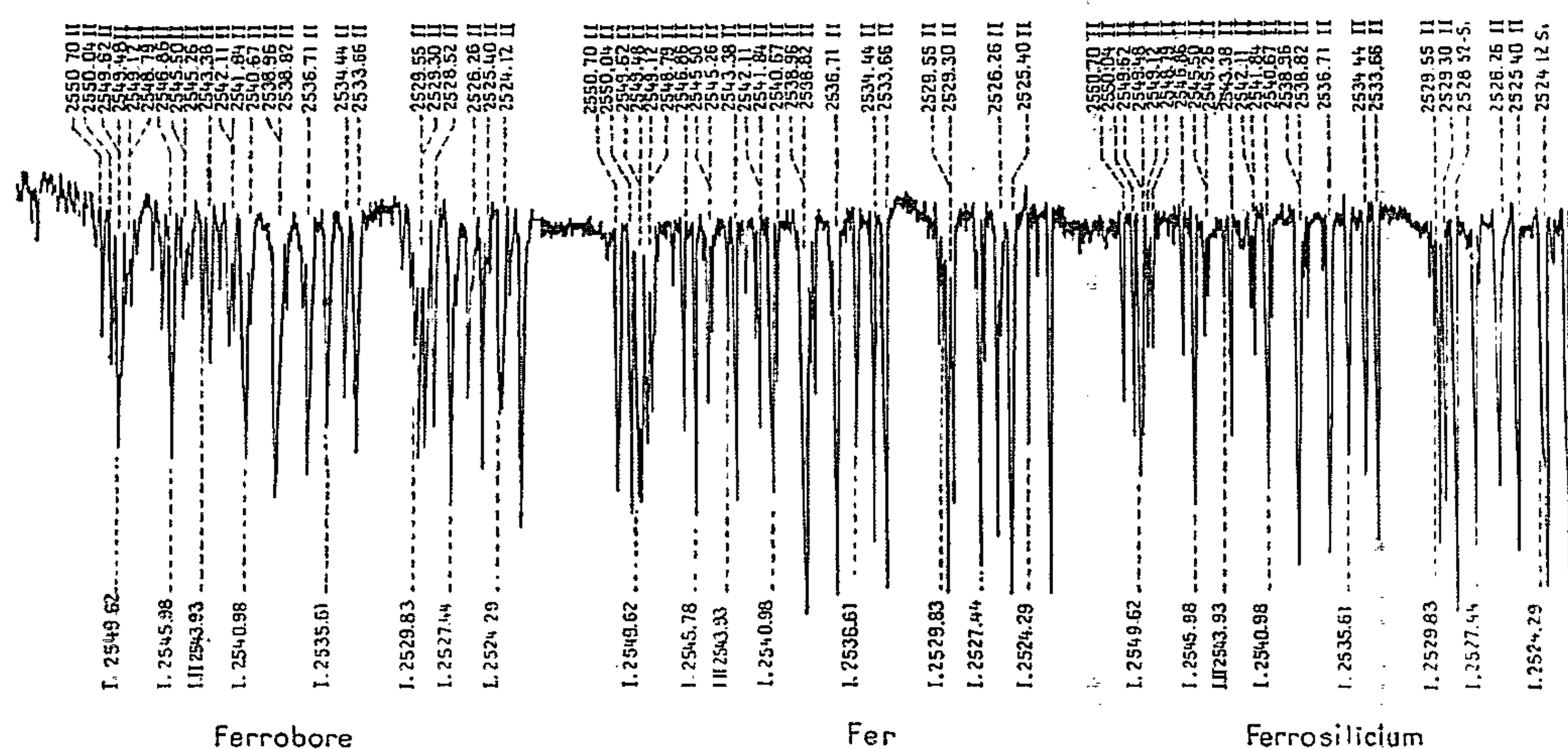
Le mécanisme de l'émission dans l'étincelle de Tesla peut ainsi être précisé. On peut admettre que la puissance dépensée pour former et accélérer les ions à partir d'un gaz déterminé est constante; ces ions pulvérisent l'électrode. Suivant la nature du réseau cristallin ou plus généralement de l'état physicochimique de l'électrode, le nombre d'atomes introduits dans la décharge sera variable. Or d'après Brucelle ([3]) si l'on diminue la puissance d'une étincelle condensée on renforce les raies d'arc d'un élément et vice versa. Cependant dans nos expériences la puissance totale de l'étincelle ne varie pas, mais le nombre d'atomes introduits par seconde dans la décharge dépend de la vitesse de pulvérisation, c'est donc la puissance disponible par atome qui varie avec la vitesse de pulvérisation et par suite avec l'état physicochimique de l'électrode. Par suite lorsqu'on compare deux spectres du même élément obtenus avec des électrodes d'états différents, celle dont le spectre a les raies d'arc les plus renforcées par rapport aux raies d'étincelle doit avoir la plus grande vitesse

([1]) H. Triché, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1659.

([2]) H. Triché et Mme Salfati, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1654.

([3]) *IIe Congrès du G. A. M. S.*, 1949, p. 29-40.

de pulvérisation. Il était important de pouvoir vérifier cette déduction par des expériences directes de pulvérisation cathodique. Or Fert, Marty et Saporte (1) ont utilisé la pulvérisation cathodique pour faire apparaître la structure d'une fonte blanche (structure cémentite-perlite); ces auteurs



examinent directement la surface au microscope électronique par réflexion suivant une nouvelle technique. Les plages de cémentite apparaissent en creux par rapport à la perlite dont les lamelles en relief sont, par suite, de la ferrite. La vitesse de pulvérisation cathodique de la cémentite est donc supérieure à celle du fer pur confirmant ainsi les conclusions tirées de l'étude des spectres. D'autre part nous avons vérifié que l'absence de raies du fer lorsque l'étincelle entre deux électrodes de fer jaillit dans de l'hydrogène, s'explique par l'absence de pulvérisation du fer. Si l'étincelle éclate entre une surface polie et une autre électrode, la surface est encore polie après le passage de l'étincelle. Nous avons retrouvé également pour les ferrosiliciums étudiés des variations d'intensité pour les raies d'un même multiplet confirmant les résultats obtenus pour le sulfure de fer ou pour le fer dans une atmosphère d'anhydride sulfureux.

Conclusion. — Dans une étincelle de Tesla le métal est introduit par pulvérisation cathodique; le caractère spectral dépend de la vitesse de pulvérisation variable avec l'état physicochimique de l'électrode et la nature de l'atmosphère où se produit la décharge.

---

(1) *Compte rendu du Colloque sur les techniques récentes en microscopie électronique et corpusculaire*, Toulouse, avril 1955. Édité par le C. N. R. S.

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *La diffusion inélastique des particules accélérées dans un synchrotron*. Note de MM. **Joseph Seiden** et **François Lurçat**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les particules accélérées dans un synchrotron subissent pendant les nombreuses révolutions qu'elles effectuent dans la chambre à vide de multiples chocs inélastiques contre des molécules de gaz résiduel. Une telle diffusion peut provoquer des pertes de particules car lors d'un choc :

a. la particule accélérée est déviée de sa trajectoire : il en résulte des oscillations betatroniques [1];

b. la particule perd de l'énergie : il en résulte des oscillations synchrotroniques. C'est le mécanisme *b* que nous analysons ici.

I. Les oscillations $\Delta\varphi = \varphi - \varphi_s$ de la phase φ autour de la phase synchrone φ_s, et celles $\Delta E = E - E_s$ de l'énergie autour de l'énergie synchrone E_s sont sensiblement données par [2]

$$\frac{\Delta E}{E_s} = A f(E_s, \varphi_s, V)\cos\left[\int \omega\, dt + \psi\right], \qquad \Delta\varphi = B g(E_s, \varphi_s, V)\sin\left[\int \omega\, dt + \psi\right].$$

A et B sont des constantes, les fonctions f, g, ω et ψ varient très peu durant une oscillation synchrotronique. $E_s = m_0c^2 + E'_s$ est l'énergie relativiste synchrone, V l'amplitude de la tension accélératrice. Soit un choc, intervenant à l'instant t_i où $E_s = E_{si}$, et provoquant une perte d'énergie δE_i de la particule. Durant ce choc, ΔE variera de δE_i, la phase φ ne variera pas; après ce choc, on aura donc

$$\frac{\Delta E + \delta E_i}{E_{si}} = (A + \delta A_i) f(E_{si}, \varphi_{si}, V_i)\cos\left[\int_0^{t_i} \omega\, dt - \psi_i\right],$$

$$\Delta\varphi = \frac{B}{A}(A - \delta A_i) g(E_{si}, \varphi_{si}, V_i)\sin\left[\int_0^{t_i} \omega\, dt - \psi_i\right];$$

d'où

$$\delta A_i = [f(E_{si}, \varphi_{si}, V_i)\, E_{si}]^{-1}\cos\left[\int_0^{t_i} \omega\, dt + \psi_i\right]\delta E_i.$$

Après m chocs, l'amplitude des oscillations $\Delta E/E_s$ de l'énergie sera devenue égale à $(A + \Sigma\,\delta A_i) f(E_s, \varphi_s, V)$. Il faudra calculer la valeur moyenne et le carré moyen de cette expression, les moyennes étant prises sur le lieu où se produisent les divers chocs et sur la perte d'énergie subie lors de chaque choc. Une particule éprouve de nombreux chocs durant une oscillation synchrotro-

---

(1) Blachman et Courant, *Phys. Rev.*, 74, 1948, p. 140; J. Seiden, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1075.

(2) D. Bohm et L. Foldy, *Phys. Rev.*, 70, 1946, p. 249.

nique, on en déduit que $\overline{\Sigma \delta A_i} \approx 0$: la valeur moyenne de la perte d'énergie subie par les particules au cours d'un cycle accélérateur est nulle. La dispersion en énergie du faisceau de particules (due à la diffusion), à l'instant où l'énergie synchrone vaut E_s, est donnée par le carré moyen de la perte d'énergie

$$\overline{[\Delta E(E_s)]^2} = \frac{1}{2} E_s^2 [f(E_s, \varphi_s, V)]^2 \int_{E_0}^{E_s} \frac{n(E)\overline{[\delta E(E)]^2}\, dE}{E^2 [f(E, \varphi, V)]^2},$$

$\overline{[\delta E(E)]^2}$ est le carré moyen de la perte d'énergie lors d'un choc, $n(E)\,dE$ est le nombre moyen de chocs subis par une particule dont l'énergie varie de E à $E + dE$, E_0 est l'énergie d'injection. On a : $n(E)\overline{[\delta E(E)]^2} = \overline{\delta Q^2}/T_r$ où $\overline{[\delta Q(E)]^2}$ est le carré moyen de la perte d'énergie par révolution, et T_r le gain d'énergie synchrone par révolution.

2. Appliquons la théorie précédente au cosmotron de Brookhaven. La variation de f en fonction de E, φ, V est donnée sensiblement par

$$f(E, \varphi, V) \sim [V \cos\varphi]^{\frac{1}{4}} E^{-\frac{3}{4}}.$$

D'autre part, des protons d'énergie cinétique $E' = E - m_0 c^2 = E - 938\,\text{MeV}$ parcourent dans l'air sous la pression atmosphérique une distance (3), (4),

$$X = \int_0^{E'} \left(\frac{\overline{\delta E}}{\delta X}\right)^{-1} dE' = \left[\frac{E'}{9,3}\right]^{1,8}$$

X est en mètres, $\overline{\delta E/\delta X(E')}$ est la perte moyenne d'énergie (en MeV) par mètre de parcours dans l'air atmosphérique. S'il n'y avait que de l'air dans la chambre à vide, la perte moyenne d'énergie par révolution (qui correspond à un parcours de 69 m sous la pression $P = 5.10^{-6}$ mm Hg) serait

$$\frac{\overline{\delta E}}{\delta x} \frac{P}{760} \times 69 = \frac{14.10^{-6}}{E'^{0,8}}\,\text{MeV}.$$

Nous multiplierons cette valeur par deux pour tenir compte de la présence de molécules d'huile, provenant des pompes à diffusion d'huile utilisées (5). Finalement, $\overline{\delta Q^2} \approx 2,5.10^{-9} E'^{-1,6}$ $(\text{MeV})^2$ en tenant largement compte du « straggling » (4). Avec $T_r = 10^{-3}$ MeV, l'écart quadratique moyen caractérisant la dispersion des énergies due à la diffusion est

$$\left(\overline{[\Delta E(E_s)]^2}\right)^{\frac{1}{2}} \approx 2.10^{-3} [E_0'^{-0,6} - E_s'^{-0,6}]^{\frac{1}{2}} \;(\text{MeV}).$$

(3) R. R. Wilson, *Phys. Rev.*, 71, 1947, p. 385.

(4) H. A. Bethe et J. Ashkin dans Segré, *Experimental Nuclear Physics*, I.

(5) D. A. Kassner et C. Lasky, *Rev. Sc. Instr.*, 24, 1953, p. 832.

L'énergie d'injection E'_0 étant de 3,5 MeV, on trouve que

$$(\overline{\Delta E^2})^{\frac{1}{2}}\ \text{max} \approx 1{,}37.10^{-3}\,\text{MeV}.$$

L'amplitude maxima des oscillations radiales peut être calculée au moyen de la relation

$$\frac{\delta r}{r} \approx \frac{E^2}{E^2 - m_0 c^2}\,\frac{1}{1-n}\,\frac{\delta E}{E}.$$

Avec $n = 0{,}6$, on trouve que $[\delta r/r]_{max} \approx 10^{-4}$, le maximum étant atteint vers $E'_s = 7$ MeV. Les pertes de protons dues à la diffusion inélastique (mécanisme *b*) sont par conséquent très faibles.

RADIOACTIVITÉ. — *Sur une méthode nouvelle d'étude des phénomènes radioactifs : la Cinénucléographie. Application à la mesure de la période du Radium C'.* Note (*) de M. **Marcel Laporte**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Une source de RaC' pure, vaporisée à la périphérie d'un disque tournant est entraînée sous une plaque nucléaire; sa décroissance se manifeste par celle de la densité des traces dont le dénombrement conduit à une détermination directe de la période: $T = 1{,}5.10^{-4}$ s.

La nouvelle méthode de Cinénucléographie a déjà fait l'objet de plusieurs publications ([1]).

Rappelons-en seulement ici le principe qui consiste à utiliser l'enregistrement sur plaque nucléaire des traces produites par une source déposée à la périphérie d'un disque tournant.

Au cours de son déplacement, la source demeure dans un plan parallèle à la plaque et à une distance très petite : $h \approx 0{,}05$ mm de celle-ci.

Outre son emploi à des mesures absolues d'activité des émetteurs α, la méthode a pu être utilisée non sans difficultés pour déterminer la période du ThC' à partir d'une source de dépôt actif du thorium. Ce travail fait l'objet d'un Mémoire à l'impression au *Journal de Physique* et d'un exposé détaillé dans la Thèse à soutenance prochaine de Mme Odette Goussu.

Il nous a paru possible d'éviter certaines de ces difficultés en utilisant, au lieu du dépôt actif, une source « pure » de RaC'. Il était à présumer que ce corps, isotope du polonium, est, comme ce dernier volatil, plus volatil que les autres constituants du dépôt actif, à partir duquel, par vaporisation thermique « sélective », il devait être possible de le condenser seul, localement, sur la périphérie du disque mobile.

(*) Séance du 16 mai 1955.

([1]) M. Laporte, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 85; *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 705; M. Frilley, *J. de Phys.*, 15, 1954, p. 715; Mme Odette Goussu, *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 714.

L'expérience a été conduite de la façon suivante : le segment médian (1×1 mm) d'un ruban de platine de 30×2 mm, porteur d'une source d'environ 15 mC du dépôt actif du radium, a été placé à 0,2 mm au-dessus du disque à une distance de 68 mm de l'axe de rotation.

Le disque ayant atteint une vitesse de régime (100 t/mn), mesurée stroboscopiquement en lumière rouge, la plaque rectangulaire est mise en place de telle façon qu'un de ses bords se présente normalement à la vitesse et à faible distance (20 mm) du ruban; ce dernier est alors chauffé électriquement au rouge sombre ($\approx 700^\circ$) pendant 2 s. Le RaC′ volatilisé et fixé sur le disque est ainsi entraîné sous la plaque avec une vitesse de 42 704 mm/s, de telle sorte qu'il ne s'écoule qu'un peu plus de 2 périodes avant qu'il parvienne sous la plaque. La durée de son parcours (40 mm) sous la plaque correspond à environ 5 périodes, si l'on admet que la période du RaC′ est comprise entre 10^{-4} et $2 \cdot 10^{-4}$ s, d'après les déterminations antérieures.

L'analyse du problème conduit à prévoir que le logarithme (naturel) du nombre Δn_x des traces situées dans des bandes rectangulaires d'égales largeurs Δx dans le sens de la vitesse est une fonction linéaire de la distance x de ces bandes au bord de la plaque voisin du ruban.

Cette relation est

$$\log \Delta n_x = -mx + \text{const.} \tag{1}$$

avec

$$m = \frac{1}{v\theta}. \tag{2}$$

Comme largeur de bande à explorer, il a été commode de prendre le diamètre d (20 μ) du champ du microscope. Les dénombrements (une trentaine) ont été faits par Mme O. Goussu.

Les points obtenus en portant en ordonnées les $\log(\Delta n_x)$ et en abscisses les distances x se disposent effectivement au voisinage et de part et d'autre d'une ligne droite, comme il fallait s'y attendre, en raison des fluctuations dans l'émission radioactive.

Dans cette première expérience, à partir de la relation (2) on a obtenu, en excellente concordance avec les déterminations antérieures :

$$\theta = 2,18 \cdot 10^{-4}\ \text{s}, \qquad \text{d'où} \qquad T = 0,693\,\theta = 1,5 \cdot 10^{-4}\ \text{s}.$$

Il nous apparaît qu'il y a lieu d'espérer étendre à la détermination des périodes des radioéléments artificiels la méthode cinénucléographique. Pour déterminer par cinénucléographie la période d'un radioélément A dont on sait qu'il est obtenu par bombardement d'une cible de nombre atomique Z par un rayonnement R, il suffirait de donner naissance à l'élément A, en irradiant avec un faisceau étroit de rayons R la périphérie du disque mobile qui serait formée de l'élément-cible ou qui, plus simplement, porterait une piste circulaire formée de cet élément.

Une irradiation continue donnerait naissance de façon continue au radioélément à étudier, aussitôt entraîné sous la plaque. La durée de l'expérience serait choisie en fonction de l'activité de la source du radioélément et la vitesse de rotation serait choisie en fonction de sa période.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'étude au spectromètre de masse des réactions chimiques provoquées par les décharges gazeuses.* Note (*) de M. **Jacques Beaussier**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Nous avons étudié au spectromètre de masse quelques réactions de synthèse provoquées par le passage d'une décharge luminescente dans l'air maintenu à température ordinaire. Les résultats cités concernent deux sortes de décharges entretenues en haute fréquence sans électrodes. L'absence de ces dernières simplifie notablement le mécanisme des réactions.

Décharge type capacitive. — Deux armatures métalliques fixées extérieurement sur un tube de verre de quelques centimètres de diamètre sont reliées aux bornes d'un circuit oscillant accordé et couplé au générateur haute fréquence par liaison à basse impédance. La puissance de ce dernier est réglable de 500 W à 2 kW dans la bande 5-25 Mc. Une certaine quantité de gaz est dérivée du débit total parcourant le tube à décharges et parvient au spectromètre après détente dans un réservoir intermédiaire; la liaison ainsi constituée, d'une longueur totale de 50 cm, maintient constante la pression dans la chambre d'ionisation du spectromètre. Si l'appareil est réglé sur un pic déterminé, l'intensité de ce pic est lue directement une dizaine de secondes environ après le passage du gaz dans le tube à décharges. Les conditions de température et de pression sont telles qu'il est possible de négliger tout phénomène chimique dans la canalisation de liaison. Les spectrogrammes obtenus ont permis de tracer les courbes ci-jointes donnant la proportion NO/N_2 à puissance haute fréquence fixe et à pression et fréquence variables. Ces courbes mettent en évidence un maximum de formation en fonction de la pression, résultat qui distingue de manière fondamentale les réactions provoquées par le champ électrique et faisant intervenir des particules chargées de celles provoquées par un mécanisme purement thermique. Ce maximum est moins accusé lorsque la fréquence croît. Aux pressions inférieures à quelques 1/10° mm, diverses causes d'erreurs interviennent, en particulier la vapeur de mercure. La partie correspondante des courbes a été représentée en pointillé.

Décharge type inductive. — L'ensemble du dispositif expérimental reste le même, mais le tube à décharges est cette fois placé à l'intérieur du

(*) Séance du 16 mai 1955.

circuit oscillant. Au champ électrostatique agissant seul dans le cas précédent se superpose le champ induit transversal d'autant plus intense

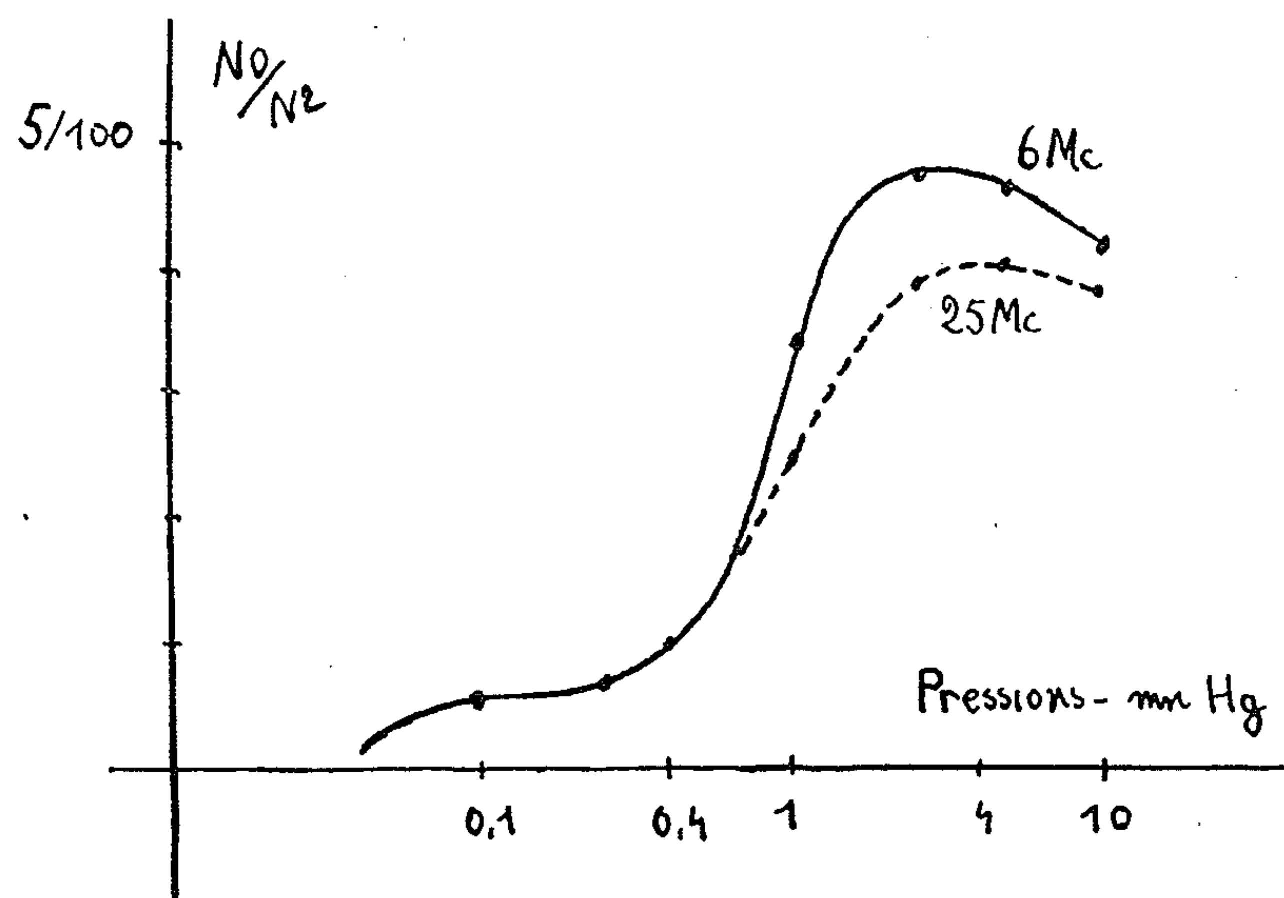


Fig. 1.

qu'on s'éloigne de l'axe. Les courants circulaires ainsi créés tendent à diminuer le flux inducteur et, pour des valeurs suffisamment élevées du rapport E/P, la décharge se concentre en anneaux très lumineux au voisinage

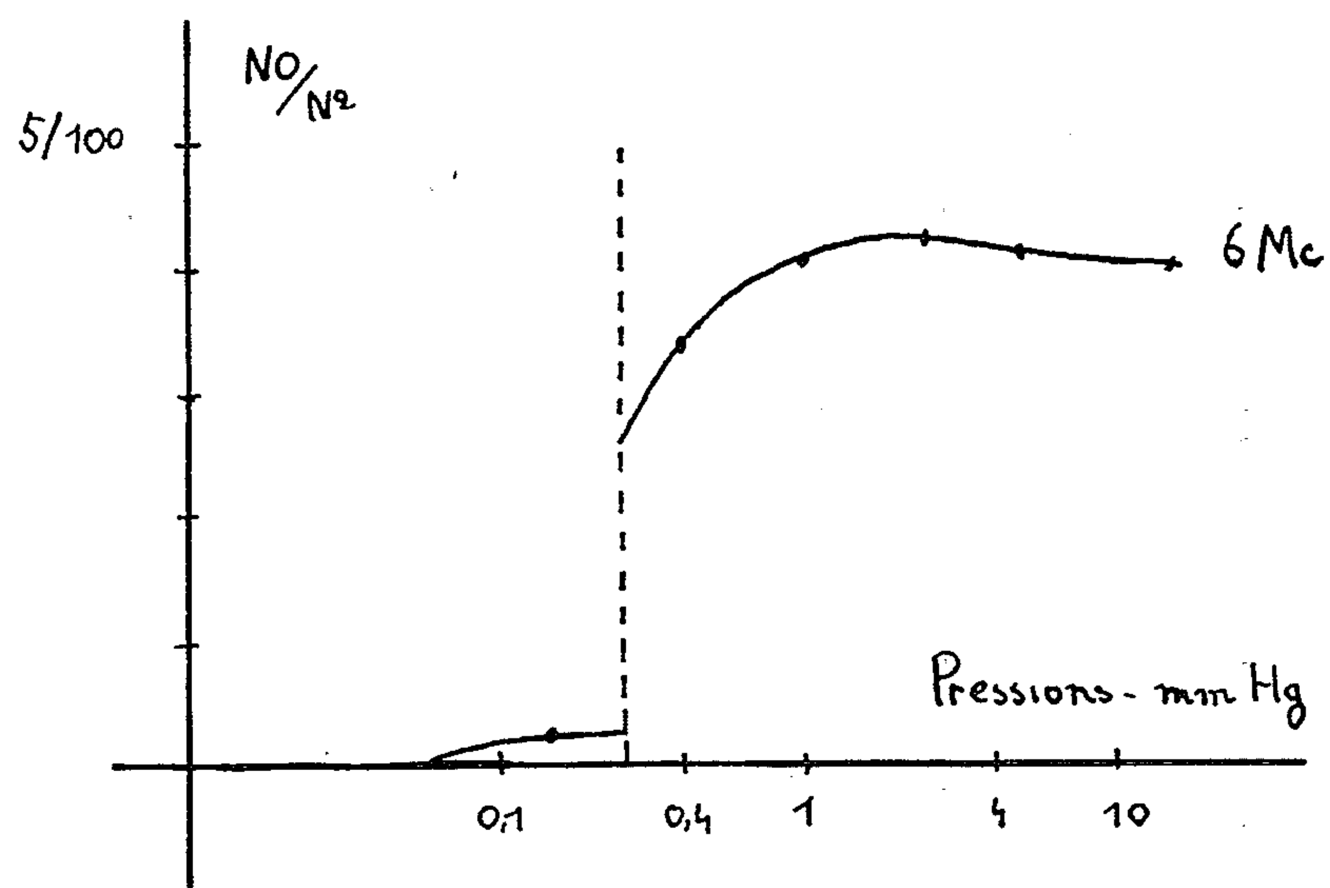


Fig. 2.

des parois. Aux fréquences les plus basses où nous opérons (6-8 Mc), cette évolution s'accompagne d'une discontinuité très nette dans les caractéris-

tiques électriques, ainsi qu'il a été montré par F. Esclangon [1]. Nous avons pu établir que ce phénomène provoque une modification profonde des propriétés chimiques se traduisant notamment par l'intervention des produits adsorbés par les parois. Les courbes (2) ont été relevées dans des conditions identiques aux précédentes. On constate un maximum moins accusé. La formation de NO serait à peu près indépendante de la pression dans un domaine variant de 0,5 à 10 mm de Hg. Elle tombe brusquement lorsque le régime le plus lumineux est atteint. On trouve alors une forte proportion de vapeur d'eau qui semble favoriser la production de NO_2. On constate en effet la présence de ce gaz si la pression croît à partir de valeurs inférieures. Aucun autre composé oxygéné de l'azote n'a été détecté en régime permanent.

Nous nous sommes efforcé dans les deux cas de réaliser les conditions expérimentales éliminant tout phénomène thermique. Une particule chargée ou activée figure toujours au premier membre de l'équation de réaction observée. Mais la nécessité de maintenir la pression très faible (0,5 cm de Hg pour 800 W haute fréquence) limite le rendement. Il est nettement supérieur dans les procédés industriels basés sur les décharges luminescentes ou du type arc qui utilisent l'élévation thermique provoquée par le passage du courant.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Note sur les phénomènes de floculation des particules charbonneuses dans les huiles de graissage sous l'influence de la température.* Note [*] de M. **Bernard Bernelin**, présentée par M. Paul Pascal.

Dans les moteurs Diesel les huiles de graissage sont polluées par de fines particules charbonneuses provenant de la combustion incomplète du carburant et qui forment une suspension en s'agglomérant de façon plus ou moins prononcée. Le diamètre moyen des conglomérats observés au microscope optique est généralement compris entre 0,1 et 2 μ. Pour chaque huile, la suspension constitue un système sensiblement isodispersé comme le confirme l'examen au microscope électronique.

Certains composés appelés communément détergents sont parfois introduits dans les huiles de graissage pour moteurs et spécialement pour moteurs Diesel. Ce sont généralement des sulfonates, phénates, naphténates de métaux alcalino-terreux. Leur fonction principale est de maintenir en suspension fine les particules charbonneuses et d'empêcher leur dépôt dans les parties essentielles du moteur.

---

[1] *Ann. Phys.*, 1, 1934, p. 267.

[*] Séance du 2 mai 1955.

Il a paru intéressant d'étudier systématiquement l'action de la chaleur sur l'état des suspensions charbonneuses dans l'huile, du fait que la température se trouve atteindre en certains points (jupe de piston, gorge de segments, etc.) des valeurs élevées pouvant atteindre ou dépasser 200° C.

L'expérience que nous avons faite est la suivante : Étalons dans une petite cavité creusée dans une lame porte-objet une goutte d'huile prélevée dans le carter d'un moteur Diesel rapide en service (huile dite usagée). Plaçons le tout dans une platine chauffante et suivons au microscope les phénomènes qui accompagnent l'élévation de la température. Pour cette observation, un grossissement de l'ordre de 100 suffit; bien qu'il soit insuffisant pour donner la forme propre des particules, il permet néanmoins d'observer leur association éventuelle en une seule particule plus grosse. L'emploi d'un objectif à courte frontale est interdit par l'encombrement du matériel utilisé.

Dans ces conditions, on observe à certaines températures caractéristiques une modification soudaine et très perceptible de l'état d'agglomération des particules présentes dans l'huile. Le phénomène semble indépendant de l'agitation d'origine thermique à laquelle peuvent être soumises les particules dans la suspension. Lorsqu'on part de la température ambiante, la première agrégation observée à une température T_1 associe les particules deux par deux, puis, selon le cas, on rencontre ou non dans le domaine accessible (20 à 200° C) d'autres températures auxquelles les conglomérats formés s'associent deux par deux ou trois par trois, etc. Il s'agit effectivement d'un état statistique moyen qu'un observateur entraîné peut déceler : à tout instant, le système n'est pas exactement isodispersé, mais la courbe de Gauss correspondante présente un maximum accusé.

Le caractère objectif de cette observation est complètement confirmé par l'emploi d'un photomètre optique adapté au microscope (type Françon, par exemple) comme nous l'avons fait.

Lors du refroidissement et sauf agitation mécanique, les amas de particules formés à température élevée ne se désagrègent pas. On peut donc dans le cas où l'existence d'une température caractéristique paraît douteuse lors du chauffage, laisser refroidir le système et l'examiner à température ambiante avec un objectif plus puissant. Le phénomène de floculation décrit plus haut est indépendant de la loi de chauffe et il n'y a pas de différence essentielle si l'élévation de température est de 1° C/mn ou si elle est de 10° C. Pour l'examen visuel, une loi de chauffe rapide est préférable pour éviter la fatigue de l'œil. On estime pouvoir définir ainsi et mesurer à $\pm$ 2° C près les températures caractéristiques dans le domaine allant de 60 à 200° C. En-dessous de 60° C, l'état d'agglomération à une température donnée dépend du temps pendant lequel l'échantillon reste

à cette température, sans doute parce que la vitesse d'agglomération est moindre, le phénomène étant freiné par la viscosité du milieu.

Le phénomène décrit ci-dessus paraît très général et peut être mis en évidence dans le cas de nombreuses suspensions, par exemple dans le cas de noir de fumée, de graphite ou d'oxydes métalliques dans l'huile, etc.

Cependant, nous n'avons pas connaissance qu'il ait été observé dans des conditions analogues. Nous n'avons trouvé mention, dans la littérature, que des expériences de The Svedberg [1] : celui-ci, en 1907, a déterminé la température de coagulation d'un sol d'un métal dispersé dans l'éther. La théorie du phénomène est donc à faire.

L'application du phénomène présenté nous a permis encore :

1° de suivre les variations des températures de floculation des huiles en fonction du temps de marche du moteur et de les lier étroitement à l'état d'encrassement de ce dernier;

2° d'estimer *a priori* l'efficacité optimum d'un détergent en étudiant les variations des températures de floculation en fonction de la concentration en détergent introduit dans une huile minérale ayant travaillé sur moteur.

Nos résultats feront l'objet d'une prochaine communication.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Sur une méthode de calcul des indices de liaison.* Note de M. **Isaac Samuel**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans l'approximation de la méthode de combinaisons linéaires d'orbitales moléculaires, l'expression de l'indice de liaison caractérisant la liaison entre les atomes numérotés r et s est définie par les relations suivantes [1] :

$$p_{rs}=\sum_{j=1}^{m}\left(\frac{\partial\varepsilon_j}{\partial\beta_{rs}}\right)_{F=0}, \tag{1}$$

$$\frac{\partial\varepsilon_j}{\partial\beta_{rs}}=-\frac{\left(\frac{\partial F}{\partial\beta_{rs}}\right)}{\left(\frac{\partial F}{\partial\varepsilon}\right)_{\varepsilon=\varepsilon_j}}, \tag{2}$$

$F=0$ étant l'équation caractéristique du déterminant séculaire.

En supposant les α et β exprimés en fonction de β_{c-c}, que nous prendrons comme unité, posons : $y=\alpha-\varepsilon$; soit y_j une racine de l'équation séculaire à

(1) *Kolloid Zeitschrift*, 2, 1907, p. 142-149.

(1) C. A. Coulson et H. C. Longuet-Higgins, *Proc. of Roy. Soc.*, vol. A, 191, n° 1024, 28 septembre 1947.

laquelle correspond le niveau ε_j; on peut écrire

$$(3) \qquad \frac{\partial \varepsilon_j}{\partial \beta_{rs}} = \frac{\left(\frac{\partial F}{\partial \beta_{rs}}\right)}{\left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_{y=y_j}}.$$

Afin de simplifier l'écriture, désignons β_{rs} par λ.

Enlevons à la molécule initiale la liaison $r - s$; nous obtenons une nouvelle molécule dont le déterminant séculaire a pour développement le polynome F_λ.

Enlevons à la molécule initiale les atomes r et s; nous obtenons une troisième molécule dont le déterminant séculaire a pour développement le polynome F_{rs}.

Nous allons établir la relation

$$(4) \qquad \frac{\partial F}{\partial \lambda} = \frac{F - F_\lambda}{\lambda} - \lambda F_{rs}.$$

En effet, on peut décomposer le polynome F en trois termes

$$(5) \qquad F = A + B\lambda + C\lambda^2.$$

Il est facile de voir que

$$A = F_\lambda, \qquad C = -F_{rs}$$

d'où

$$\frac{\partial F}{\partial \lambda} = B + 2C\lambda.$$

Et en remplaçant B par $[(F - A)/\lambda] - C\lambda$, on obtient

$$\frac{\partial F}{\partial \lambda} = \frac{F - F_\lambda}{\lambda} - \lambda F_{rs}.$$

Cette expression permet un calcul facile de l'indice p_{rs}.

Nous nous proposons d'étendre cette méthode au calcul d'autres grandeurs de chimie théorique.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Époxydes dérivés du calciférol et du précalciférol.* Note de MM. **Léon Velluz, Gaston Amiard** et **Bernard Goffinet**, présentée par M. Charles Dufraisse.

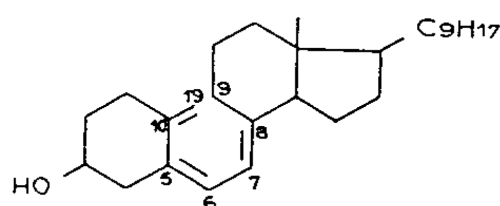
L'étude des spectres ultraviolets a conduit Inhoffen [1] à attribuer une structure de configuration entièrement *cis* au calciférol, I, et *trans* au tachystérol, II. L'absorption du précalciférol, très comparable à celle du calciférol, peut correspondre aussi à un système triénique conjugué *cis*, III, bien qu'une

---

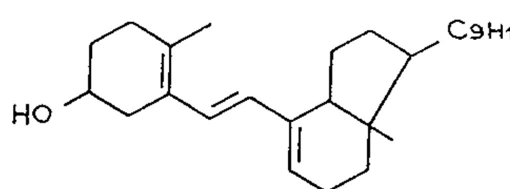
(1) H. H. Inhoffen et K. Brückner, *Fortschritte der Chemie org. Naturstoffe*, 11, 1954, p. 83; H. H. Inhoffen, K. Brückner, R. Gründel et G. Quinkert, *Chem. Ber.*, 87, 1954, p. 1407; H. H. Inhoffen et G. Quinkert, *Chem. Ber.*, 87, 1954, p. 1418.

structure cyclohexadiénique, du type « spirostéroïde », reste compatible avec plusieurs faits observés ([2]).

Comme nous le montrons ici, l'époxydation permet de réaliser l'attaque sélective d'une seule double liaison et d'accéder, aussi bien pour le calciférol que pour le précalciférol, à un monoépoxyde défini. L'étude du spectre de ces époxydes permet, notamment, de rejeter l'hypothèse de la structure cyclohexadiénique du précalciférol.



I

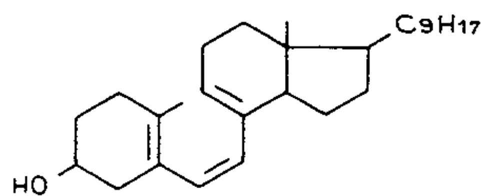


II

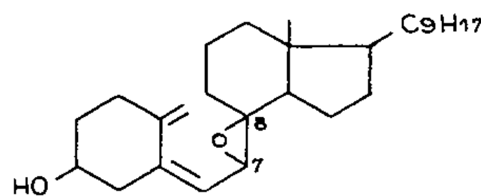
a. Par oxydation perphtalique ménagée du dinitrobenzoate de calciférol, nous avons obtenu, avec un rendement de 74 %, l'ester dinitrobenzoïque d'un monoépoxyde, F 120-122°, $[\alpha]_D^{20} + 58° \pm 2$ (chloroforme). La saponification en potasse méthanolique a fourni l'*époxy-calciférol*, F 60-70° (déc.), $[\alpha]_D^{20} + 31° \pm 2$ (chloroforme).

Analyse. — $C_{28}H_{44}O_2 = 412,6$; calculé %, C 81,5; H 10,75; O 7,75; trouvé %, C 81,4; H 10,7; O 7,7.

Le spectre ultraviolet, dont le maximum se situe à 226 mμ ($\varepsilon = 8650$), est comparable à celui du 1.2-diméthylène cyclohexane ($\lambda = 218$ mμ, $\varepsilon = 10050$), ce qui permet d'assigner aux deux doubles liaisons conjuguées de l'époxycalciférol, les positions vicinales et toutes deux exocycliques 5.6 et 10.19. L'époxydation du calciférol s'effectue donc en 7.8, selon IV.



III



IV

b. Dans le cas du précalciférol, l'époxydation conduit, après les mêmes traitements et avec un rendement de l'ordre de 20 %, au dinitrobenzoate d'un monoépoxyde, F 148-149°, $[\alpha]_D^{20} - 141° \pm 2$ (chloroforme). La saponification fournit l'*époxy-précalciférol*, F 109-110°, $[\alpha]_D^{20} - 200° \pm 3$ (chloroforme).

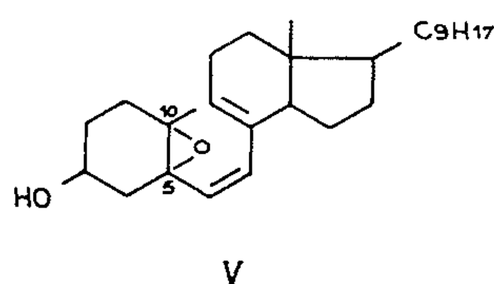
Analyse. — $C_{28}H_{44}O_2 = 412,6$; calculé %, C 81,5; H 10,75; O 7,75; trouvé %, C 81,5; H % 10,7; O 7,8.

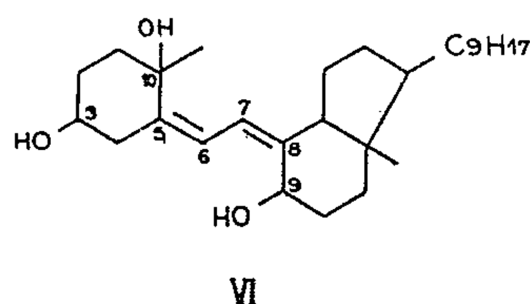
Par son maximum à 244 mμ ($\varepsilon = 6650$), le spectre de l'époxy-précalciférol

([2]) L. Velluz et G. Amiard, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 205.

indique également la présence d'un diène conjugué, compatible avec une structure triénique du type III pour le précalciférol.

Si l'on admet cette structure III, puisqu'en général ce sont les doubles liaisons les plus substituées qui sont attaquées de préférence par l'acide perphtalique, la monoépoxydation s'effectuerait en 5.10 et conduirait à la structure V pour l'époxy-précalciférol.





c. Par hydrolyse acide de l'époxycalciférol IV, nous n'avons pu obtenir aucun produit défini. Par contre, en laissant reposer 30 mn, à température ambiante, une solution hydroacétonique du dinitrobenzoate d'époxyde du précalciférol renfermant 1 $^0/_{00}$ d'acide sulfurique, on obtient le dinitrobenzoate d'un dihydroxy-dihydro-précalciférol, F 202-203°, $[\alpha]_D^{20°} + 54° \pm 2$ (chloroforme). Une saponification en potasse méthanolique fournit le dihydroxy-dihydro-précalciférol correspondant, F 176-178°, $[\alpha]_D^{20°} - 38° \pm 2$ (chloroforme).

Analyse. — $C_{28}H_{46}O_3 = 430,65$; calculé %, C 78,1; H 10,8; O 11,1; trouvé %, C 78,0; H 10,6; O 11,3.

Le spectre ultraviolet de ce triol, qui présente trois maxima à 242 mμ ($\varepsilon = 34\,600$), 248 mμ ($\varepsilon = 37\,400$) et 257 mμ ($\varepsilon = 23\,600$), est très proche de celui du 10.19-dihydrocalciférol obtenu par K. Schubert (³) par hydrogénation ménagée du calciférol au nickel de Raney. Il est donc en accord avec l'existence d'un diène conjugué en 5.7, qui peut dériver de l'époxyprécalciférol, V, par hydrolyse de la fonction époxyde suivie d'une migration de type allylique de l'hydroxyle en 5. On peut ainsi attribuer la structure VI au triol. L'acétylation en pyridine fournit un diacétate, ce qui confirme la présence de deux fonctions alcool secondaire (en 3 et 9) et d'une seule fonction alcool tertiaire (en 10).

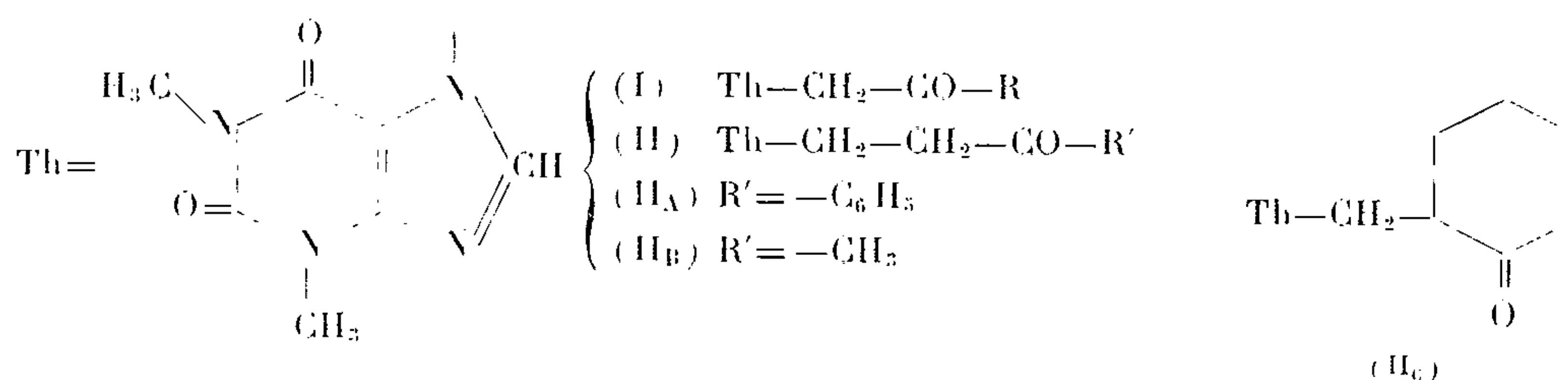
En bref, l'attribution de la structure *cis*-triénique, III, au précalciférol rend compte de tous les résultats expérimentaux obtenus jusqu'ici (²). Elle fait apparaître entre le précalciférol et le tachystérol une relation d'isomérie *cis-trans*-éthylénique, en 6.7.

(³) *Biochem. Z.*, 326, 1954, p. 132.

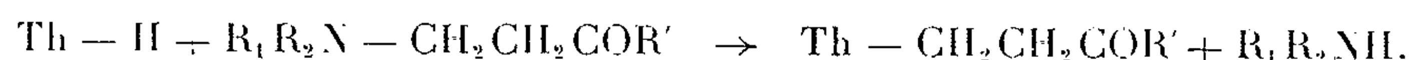
CHIMIE ORGANIQUE. — *Alcoylation de la théophylline au moyen des bases de Mannich.* Note (*) de MM. **Michel Polonovski** (†), **Marcel Pesson** et **Raymond Zelnik**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'action des bases de Mannich sur la théophylline permet de préparer aisément les β-(théophylly-7) cétones. Les conditions de la réaction sont étudiées et le mécanisme précisé.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons décrit quelques α-(théophyllyl-7) cétones (I) obtenues par condensation de la théophylline sodée avec les α-halogénocétones. Au cours du présent travail, nous nous sommes proposés de préparer les β-(théophyllyl-7) cétones (II).



Nos premiers essais ont porté sur la synthèse de l'ω-(théophyllyl-7) propiophénone (II_A) qui a pu être obtenue par condensation du théophyllinate de sodium et de la β-bromopropiophénone. F 191° ([2]) (trouvé %, C 61,62; H 5,50; N 18,11; calculé %, C 61,61; H 5,16; N 17,95). Cependant, le faible rendement de cette opération (10 %), et la préparation laborieuse des β-halogénocétones nous ont amenés à chercher une autre méthode de synthèse. L'alcoylation au moyen des bases de Mannich (β-dialcoylaminocétones) ([3]) nous a paru particulièrement intéressante. En effet, l'expérience a montré que la théophylline, en raison de la mobilité de l'atome d'hydrogène en position 7, réagit avec ces bases selon l'équation



$$Th-H+R_1R_2N-CH_2CH_2COR' \rightarrow Th-CH_2CH_2COR'+R_1R_2NH.$$

Nous avons opéré en milieu alcoolique ou hydroalcoolique, à l'ébullition. D'autre part, dans les cas où la base est difficile à purifier (décomposition à la distillation), nous avons pu réaliser la réaction à partir de quantités équimoléculaires de théophyllinate de sodium et du chlorhydrate de l'aminocétone. Nous avons ainsi obtenu : à partir de la N-diméthylaminopropiophénone,

(*) Séance du 16 mai 1955.

([1]) M. Polonovski, M. Pesson et R. Zelnik, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2519.

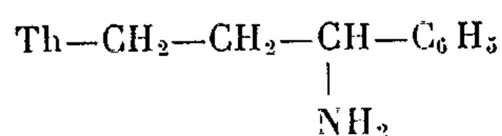
([2]) Les points de fusion sont pris au bloc Maquenne.

([3]) J. H. Brewster et E. L. Eliel, *Organic Reactions*, 7, p. 99.

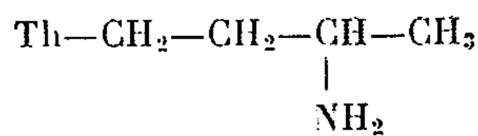
l'ω-(théophyllyl-7) propiophénone (II_A) F 191° (Rdt 51 %), identique au produit précédent, oxime F 220°, phénylhydrazone F 198°; à partir de la N-diéthylaminobutanone, la (théophyllyl-7) 1 butanone-3 (II_B) (Rdt 69 %), F 140° (trouvé %, C 52,74; H 5,88; N 22,27; calculé %, C 52,77; H 5,64; N 22,40); oxime F 208°; à partir de la N-diméthylaminométhyl-2 cyclohexanone, la (théophyllyl-7)-méthyl-2 cyclohexanone (II_C) F 159° (Rdt 47 %) (trouvé %, C 57,97; H 6,59; N 19,12; calculé %, C 57,90; H 6,25; N 19,31); oxime F 226°.

L'alcoylation par les bases de Mannich peut s'expliquer (³) par une désamination de l'aminocétone employée, la cétone α-éthylénique ainsi formée s'additionnant sur la substance alcoylée, selon une réaction du type Michael. Conformément à cette hypothèse, nous avons pu réaliser la synthèse de la cétone (II_A) par addition de la phénylvinylcétone sur la théophylline, la réaction étant conduite dans le xylène à l'ébullition, en présence d'une petite quantité d'un catalyseur alcalin (triton B) (Rdt 53 %).

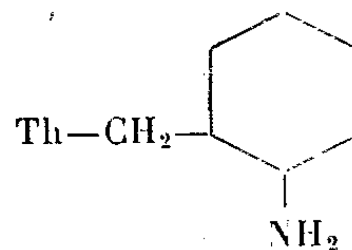
Les oximes des cétones précédentes, réduites catalytiquement (50-70 atm, 80°), en présence de nickel Raney, ont fourni les amines primaires correspondantes, isolées à l'état de chlorhydrates bien cristallisés : chlorhydrate de phényl-1 (théophyllyl-7)-3 propylamine (III) (Rdt 85 %) F 235° (d.).



(III)



(IV)



(V)

(trouvé %, Cl 10,34; calculé %, Cl 10,14); chlorhydrate de (théophyllyl-7)-1 amino-3 butane (IV) (Rdt 62 %) (trouvé %, Cl 12,47; calculé %, Cl 12,32), F 260° (d.); chlorhydrate de (théophyllyl-7) méthyl-2 cyclohexylamine (V) (Rdt 61,7 %) (trouvé %, Cl 10,78; calculé %, Cl 10,82), F 212° (d.).

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur les divisions nucléaires dans* Plasmodiophora Brassicæ *Woron.* Note de Mme **Panca Heim**, présentée par M. Roger Heim.

Les divisions nucléaires rencontrées au cours du cycle évolutif n'offrent rien de particulier. La promitose ou mitose cruciforme n'existe pas. Les noyaux de fécondation se divisent simultanément dans un même plasmode et la première division présente tous les caractères d'une méiose. Les divisions qui ont lieu ultérieurement sont des mitoses végétatives.

La plupart des auteurs qui ont étudié l'évolution nucléaire chez les Plasmodiophoracées ont décrit deux sortes de divisions : une division de type spécial dite « cruciforme » ou promitose, qui a lieu dans les premiers

stades du développement du plasmode et une division qui précède la formation des spores et qui ressemble à une méiose. Dans le premier cas, un anneau de chromatine apparaît dans le fuseau et entoure le nucléole chromatinien ou karyosome. Au moment de la division, cet anneau, dans lequel on peut ou non distinguer des chromosomes, se coupe en deux parties parallèles pendant que le nucléole, étiré en haltère, finit par se briser en deux moitiés dont chacune accompagne un anneau-fils vers un pôle.

En ce qui concerne la division à caractère méiotique, les descriptions sont imprécises et les détails manquent.

Nous résumons dans la présente Note nos observations sur la structure des noyaux et de leurs divisions chez *Plasmodiophora Brassicæ* Woron.

Dans les jeunes plasmodes, les noyaux sont fusiformes et de taille diverse. Chez les plus petits, le taux de chromatine est égal à celui du noyau des spores. Cette chromatine, bien colorée en rouge violacé après la réaction nucléale de Feulgen, se présente sous forme de petits granules reliés par des filaments fins, le tout disposé à la périphérie du noyau, contre la membrane, limitant ainsi une cavité claire dans laquelle baigne le nucléole.

Aucune division n'est visible pendant ce stade et nous avons des raisons de penser que ces noyaux allongés ont été confondus avec des fuseaux de division dans les descriptions qui ont été données de la promitose. Les petits noyaux s'accroissent, leur forme devient ovale et ils finissent par se fusionner deux à deux pour donner les noyaux diploïdes. Dans ces derniers, on note la très faible chromaticité du matériel chromatinien. Les granules, ou chromocentres, sont réunis par des filaments d'un rose très pâle et à peine discernables. Cet aspect du noyau au repos correspond au stade « akariote » ou anucléé décrit par les auteurs qui pensaient que la chromatine entière ou en partie seulement, ainsi que le karyosome, sont expulsés dans le cytoplasme.

Au moment de la division, la chromatine du noyau de fusion s'accentue. Des filaments chromatiques apparaissent; fins d'abord, ils s'épaississent par la suite pour donner, à la fin de la prophase, les chromosomes. Ces derniers se groupent à la métaphase en une plaque équatoriale nette. Aucun granule ou centrosome ne figure aux pôles du fuseau. Les divisions sont simultanées dans tous les noyaux d'un même plasmode. A l'anaphase, la disjonction et l'ascension des chromosomes-fils présentent les mêmes aspects que dans le noyau d'un asque ou d'une baside, c'est-à-dire que ces deux actes ne se produisent pas en même temps pour tous les chromosomes de sorte qu'à côté de couples non disjoints, on en trouve d'autres déjà séparés, dont les éléments s'acheminent vers les pôles. Après un court repos, les noyaux-fils se divisent à leur tour, les divisions sont également simultanées mais les anaphases régulières. De belles images montrent

dans chaque noyau de petites plaques parallèles qui s'éloignent vers les pôles.

Dans les amibes, les mitoses n'offrent rien de particulier. Ce sont des mitoses végétatives. Le nombre de chromosomes dans toutes ces divisions est de huit. Dans la méiose, ils sont deux fois plus gros que dans les autres divisions.

En tenant compte du comportement nucléaire au cours du cycle évolutif de ce Champignon, nous pouvons conclure que la phase diploïde est représentée par les plasmodes adultes qui contiennent les noyaux de fusion. Les spores, les amibes et les jeunes plasmodes représentent la phase haploïde. Le passage de la première à la deuxième phase se réalise au moment de la division réductionnelle du noyau de fécondation.

MYCOLOGIE. — *Remarques sur les peuplements de Micromycètes des sables désertiques*. Note de Mme **Jacqueline Nicot**, présentée par M. Roger Heim.

L'analyse de la microflore fongique des sables vifs et des sols sableux de la région de Beni-Abbès (Sud-Oranais), poursuivie à la fois par les méthodes classiques d'ensemencement d'échantillons et par le moyen de « pièges » introduits directement dans le sol, confirme et précise les observations préalables [1] relatives à la composition qualitative de cette population. L'ensemble le plus caractéristique et le plus fréquemment obtenu dans les ensemencements de sols sableux est constitué par des formes dématiées appartenant à des *Hyphales* et à des *Sphéropsidales*, exceptionnellement à des *Ascomycètes*, et des mycéliums stériles fortement pigmentés, pourvus de chlamydospores ou de bulbilles. On retrouve ce type de végétation microscopique aussi bien dans le lit majeur de l'oued (à l'exclusion des sables humides et salés proches de l'oued), en bordure de l'erg et dans les dépressions séparant les dunes, à la surface de la hammada, dans les fissures du revêtement gréseux, et dans le sol argilo-sableux des dayas. Sa composition est plus ou moins riche et variée suivant la nature du sol, la présence ou l'absence de végétation superficielle, les apports organiques, etc., mais elle comporte des éléments constants et, en premier lieu, les *Stemphylium lanuginosum* et *consortiale*, des mycéliums à chlamydospores, et des *Peyronellæa.* Les Dématiées qui leur sont le plus souvent associées appartiennent aux genres *Helminthosporium*, *Curvularia*, *Alternaria*, *Sporidesmium.* Toutes sont caractérisées par des spores à parois épaisses, plusieurs fois cloisonnées, groupées en fructifications denses, et se séparant aisément des conidiophores. Ces espèces,

(1) Communication au *Colloque International sur l'Écologie végétale de la zone aride*, Montpellier, novembre 1953.

étroitement délimitées, présentent, dans des genres cependant différents, une convergence remarquable des caractères d'adaptation, et constituent un « groupe biologique » parfaitement défini. Sans exagérer la valeur taxinomique d'un tel critère, il nous semble susceptible d'appuyer les arguments classiques dans l'identification d'une espèce, et justifie en particulier le rejet des *Pseudo-Stemphylium* (tels que *S. lanuginosum* et *S. consortiale*) du genre *Stemphylium* s. str.

A ce peuplement peuvent se superposer, dans une zone plus humide ou au contact de la végétation, des *Mucorinées* et des *Fusarium*; ceux-ci, par exemple, accompagnent dans une daya le développement des plantes annuelles, à la suite d'une pluie.

C'est essentiellement une végétation *de surface*. Elle disparaît à peu près totalement dès les cinq premiers centimètres du sol, pour faire place à une microflore appauvrie où dominent *Penicillium* et *Aspergillus* : surtout *A. niger*, *A. flavipes*, *A. ustus*, et en outre *A. fumigatus*, qui paraît presque exclusivement cantonné à une profondeur voisine de 10 cm. Elle est exclue également des sables humides et salés des bords d'oueds, ainsi que des sables vifs au sommet des dunes, où l'on trouve surtout des *Penicillium* et des *Aspergillus*, accompagnés souvent de *Mucorinées* (*Rhizopus niger*, *R. nodosus*, *Mucor spinescens*). Ces mêmes *Mucorinées* sont apparemment les premiers colonisateurs de tout substrat organique présent dans le sol, comme en témoigne leur prédominance marquée, et rapidement observable, dans la microflore des pièges de toute nature introduits expérimentalement dans le sol, dans des situations variées.

Le peuplement microfongique des sables et sols superficiels soumis au régime désertique manifeste ainsi, comme la flore phanérogamique, une grande diversité et une souplesse remarquable d'adaptation. On peut y distinguer :

1° Des espèces éphémères (*Mucorinées*) qui, à la manière des thérophytes, effectuent leur cycle de végétation à un rythme accéléré, dès qu'elles bénéficient de conditions localement et temporairement favorables. Elles traduisent un phénomène d'*adaptation physiologique*.

2° Des espèces que leurs dispositions morphologiques rendent particulièrement aptes à supporter les conditions normalement excessives d'insolation, de température et de sécheresse. Ces caractères morphologiques préférentiels sont d'une grande variété : chez tous ces organismes le mycélium et les spores sont toujours fortement pigmentés; chez les *Hyphales* les spores sont cloisonnées, produites en grande abondance et facilement dispersées (aleuries des *Sporidesmium*); chez les *Sphéropsidales* les pycnides, à parois sombres et coriaces, abritent des spores très nombreuses, parfois elles-mêmes pigmentées et septées; des chlamydospores hautement différenciées accompagnent les pycnides des *Peyronellæa*;

enfin, chez les formes stériles, le mycélium se différencie en chlamydospores ou en bulbilles qui assurent la conservation et la dispersion de l'espèce. Ces divers types d'organisation, comme les particularités que revêtent les phanérogames pérennantes en climat désertique, relèvent d'un mode d'*adaptation anatomique*.

Les organismes ainsi caractérisés se trouvent juxtaposés avec une constance remarquable dans la plupart des prélèvements analysés. Il nous paraît cependant hasardeux d'étendre à la population microfongique du sol la notion séduisante d'associations végétales. *A fortiori*, il nous semble vain de rechercher, en dehors de cas bien définis de symbiose, de parasitisme, ou d'actions antagonistes réciproques, des corrélations précises entre la flore superficielle et la microflore saprophyte du sol qui la supporte. La nature et la distribution des microorganismes en un point donné sont sous la dépendance d'un microclimat local, dont la plante supérieure n'est elle-même qu'un élément. Dans un peuplement homogène de phanérogames, la mycoflore du sol subira des influences peu sensibles à la plante supérieure : accumulation de sable ou de pierres, pistes ou terriers de petits animaux, présence fortuite de débris organiques. Groupements phanérogamiques et groupements microorganiques sont les résultantes de conditions écologiques et biologiques complexes dont les influences s'exercent, pour les uns et pour les autres, à des échelles différentes.

Si l'on envisage à présent, dans la mesure toutefois où les moyens techniques et les connaissances systématiques le permettent, d'orienter les recherches dans la voie de la « microsociologie » du sol, il faut pour cette discipline nouvelle des méthodes propres, adaptées à leur objet. Emprunter sans discernement à la phytosociologie son vocabulaire et ses techniques, c'est risquer de vaines démarches et de regrettables confusions.

PATHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Relation entre l'activité de certains systèmes oxydasiques et la multiplication, chez la Tomate, du virus* X *de la Pomme de terre et du virus de la Mosaïque du Tabac*. Note de M. **Demetrius Zachos**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

En étudiant l'interférence entre le virus X de la Pomme de terre et le virus de la Mosaïque du Tabac dans une maladie complexe de la Tomate (*Streak*), nous avons observé (¹) que le virus X se multiplie davantage en infection combinée avec le deuxième virus que lorsqu'il est seul.

On sait bien aujourd'hui que la multiplication des virus dans les tissus végétaux provoque des modifications très importantes du métabolisme et

---

(¹) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 268.

que les systèmes oxydasiques sont particulièrement touchés. A. F. Woods [2] fut le premier à signaler un dérangement des systèmes de l'oxydase et de la peroxydase dans les tissus végétaux infectés par les virus et de nombreux chercheurs ensuite ont apporté des données intéressantes sur l'activité des oxydases. M. W. Woods [3] a montré que le cyanure de potassium ralentissait ou inhibait la multiplication du virus de la Mosaïque du Tabac. Étant donné que cette substance exerce une action inhibitrice sur certains biocatalyseurs, on peut supposer qu'il existe une relation entre la multiplication du virus et l'activité de ces catalyseurs.

Ceci et le manque de données complètes sur la fluctuation de l'activité des oxydases chez les plantes infectées par rapport à la multiplication des virus, nous a conduit à examiner, au cours de notre travail la relation existant entre certains systèmes oxydasiques de la plante et la multiplication des deux virus envisagés tant isolément qu'en infection mixte. Nous n'envisagerons ici que les résultats obtenus lorsque la Tomate est infectée par l'un ou l'autre agissant seul, réservant l'examen des infections mixtes pour une publication ultérieure.

Les enzymes étudiés sont la polyphénoloxydase, l'oxydase de l'acide ascorbique et la peroxydase. L'activité des deux premiers enzymes était mesurée à l'aide de l'appareil de Warburg. Dans le cas de la peroxydase, nous avons utilisé la méthode colorimétrique de Sumner et Gjessing [4].

L'activité oxydasique était mesurée aux stades suivants :

1er stade...........	5 jours	après	l'inoculation	
2e »	7 à 9	»	»	»
3e »	11 à 13	»	»	»
4e »	19 à 21	»	»	»

Les courbes d'activité fournies par la polyphénoloxydase, l'oxydase de l'acide ascorbique et la peroxydase ont toutes la même allure générale. Au premier stade les trois enzymes présentent une activité inférieure à celle des témoins sains. L'activité enzymatique des plantes infectées dépasse ensuite celle du témoin entre le premier et le deuxième stades avec le virus de la Mosaïque du Tabac et entre le deuxième et le troisième stades avec le virus X. Puis elle continue à augmenter et atteint son niveau maximum au troisième stade pour diminuer ensuite régulièrement jusqu'au quatrième stade où elle tombe à une valeur voisine de celle fournie par les plantes saines ou même un peu inférieure.

Les courbes des enzymes étudiés se rapprochent de celles établies par

(2) *Centralblatt Bakt. Parasit.*, 5, 1899, p. 745-754.
(3) *Science*, 91, 1940, p. 295-296.
(4) *Arch. Biochem.*, 2, 1943, p. 291-293.

Wynd (5) pour l'oxygénase et la peroxydase chez le Tabac infecté par le virus de la Mosaïque du Tabac. Cet auteur n'a pas suivi la multiplication du virus dans les organes végétaux examinés.

Il nous a été possible de suivre parallèlement, grâce à la méthode sérologique quantitative, la multiplication des deux virus étudiés. Les courbes obtenues présentent, comme celles des activités enzymatiques, un maximum au troisième stade. Ultérieurement la teneur en virus des plantes, rapportée à la matière sèche, reste invariable ou augmente de façon insignifiante. Ceci s'accorde avec les données de Wildman et coll. (6) qui ont constaté que le virus de la Mosaïque du Tabac n'atteignait son taux définitif dans la plante qu'après une période de 15 jours environ.

Nous considérons important de préciser que les résultats exposés dans cette Note sont issus des expériences effectuées pendant les saisons d'automne et d'hiver.

Les résultats obtenus mettent en évidence une relation étroite, entre la multiplication des virus et l'activité des trois enzymes étudiés. Une relation analogue entre l'activité de l'oxydase de la xanthine et la multiplication du virus de la Fièvre jaune encéphalitique de la Souris (*Yellow Fever Encephalitis*) a été signalée par Bauer (7).

PHYSIOLOGIE CELLULAIRE. — *Existence d'accepteurs spécifiques pour les amino-acides chez* Escherichia coli. Note de MM. **Georges N. Cohen** et **Howard V. Rickenberg**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'emploi d'amino-acides radioactifs permet de révéler chez *E. coli* l'existence d'accepteurs fixant spécifiquement et réversiblement ces amino-acides. Cette combinaison réversible semble constituer un stade initial de l'incorporation des amino-acides exogènes dans les protéines.

La présence d'une réserve (« pool ») d'aminoacides libres a été décrite chez les bactéries gram-positives et dans la levure (1). Chez les bactéries gram-négatives et en particulier chez *Escherichia coli* croissant sur milieu minéral additionné de glucose et de sels d'NH^4, on ne trouve pas d'amino-acides libres (2), (1). Cette Note a pour objet de décrire un phénomène

(5) *J. Gen. Physiol.*, 25, 1942, p. 649-661.

(6) *J. Biol. Chem.*, 180, 1949, p. 985-1001.

(7) *Nature*, 159, 1947, p. 438.

(1) E. F. Gale, *Bull. Johns Hopkins Hospital*, 83, 1948, p. 119.

(2) R. B. Roberts, P. H. Abelson, D. B. Cowie, E. T. Bolton et R. J. Britten, *Studies of biosynthesis in* Escherichia coli (*Carnegie Institution of Washington. Publication* 607, Washington, 1955).

nouveau : la concentration à l'intérieur des cellules d'*E. coli* d'aminoacides exogènes et leur fixation réversible sur des accepteurs spécifiques.

A une culture agitée de *E. coli* (souche K 12 S ou mutant de K 12 S valine-résistant), en voie de croissance exponentielle sur milieu synthétique (contenant du succinate 2,5 ‰), on ajoute du 5-méthyl-tryptophane 5.10^{-4} M. Après 30 mn, on ajoute de la valine radioactive 4-4'-^{14}C. Après 1 mn de contact (en présence de 5-méthyl-tryptophane, la quantité de valine fixée n'augmente pas si le temps de contact est prolongé au-delà), on prélève un échantillon de la suspension qu'on porte immédiatement à 0°. Si l'on désire étudier l'influence d'une autre substance sur la quantité de valine préalablement fixée, on rajoute cette substance à la culture immédiatement après le premier prélèvement et on prélève un nouvel échantillon après 1 mn de contact. Les prélèvements sont centrifugés à 0°; on élimine soigneusement tout le liquide surnageant, on fait bouillir le culot bactérien dans un volume connu d'eau distillée, ce qui extrait toute la valine non incorporée aux protéines; après centrifugation, on étale 0,3 ml du liquide surnageant sur une petite coupelle d'aluminium; on sèche et la radioactivité est mesurée à l'aide d'un compteur de Geiger. La radioactivité de la fraction insoluble est déterminée après remise en suspension homogène.

Les résultats sont les suivants : la concentration de la valine dans les bactéries peut atteindre plus de 1700 fois sa concentration dans le milieu extérieur. Si l'expérience est faite avec une quantité de valine saturante (5.10^{-5} M de DL-valine), la radioactivité fixée est proportionnelle à la quantité de bactéries, pourvu que la suspension ne soit pas trop dense.

La concentration de la valine exige une source d'énergie : si l'expérience est faite en absence de succinate, la concentration est réduite de 70 %. En présence d'azoture de sodium $1,5.10^{-2}$ M ou de 2.4-dinitrophénol 10^{-3} M, elle est réduite de 90 %.

Si l'on étudie la quantité de valine concentrée en fonction de la quantité de valine externe, on obtient une courbe d'adsorption typique. La saturation du système correspond à $3,6.10^{6}$ mol de L-valine par bactérie. L'affinité du système est très élevée : la constante de dissociation apparente est de l'ordre de $2,5.10^{-6}$ mol de L-valine par litre.

La fixation de la L-valine est stériquement spécifique. La valine préalablement fixée est déplacée d'une manière compétitive par la L-leucine et par la L-isoleucine, qui sont des analogues structuraux antagonistes de la L-valine chez *E. coli* ([3]). Des aminoacides comme la L-phénylalanine et la L-proline, qui n'ont aucune parenté structurale avec la L-valine, ne déplacent pas la valine. La D-leucine et la D-isoleucine sont également sans action. La L-valine non radioactive, mais non la D-valine, déplace également la valine radioactive préalablement fixée. On en conclut que seule la L-valine se fixe.

La fixation spécifique de la L-valine est indépendante de la présence d'autres aminoacides : par exemple, elle a lieu chez un mutant exigeant

---

([3]) M.-L. Hirsch et G. N. Cohen, *Biochem. J.*, 52, 1953, p. 25.

la méthionine aussi bien en absence qu'en présence de méthionine; la fixation n'est pas affectée par la présence d'analogues structuraux, tels que le 5-méthyltryptophane, qui inhibe la synthèse du tryptophane à partir de l'indole et de la sérine (4), ou la β.2-thiénylalanine qui inhibe l'utilisation de la phénylalanine (5). La fixation spécifique réversible se produit beaucoup plus rapidement que l'incorporation de la valine dans les protéines bactériennes. En fait, la fixation réversible atteint son maximum au bout de 1 mn, alors que l'incorporation est encore négligeable. En présence de chloramphénicol, l'incorporation dans les protéines est totalement supprimée, mais la fixation spécifique réversible n'est pas affectée.

La fixation spécifique réversible, mise en évidence par les observations précédentes, semble être un stade indispensable précédant l'incorporation de la valine exogène dans les protéines d'*E. coli*. En effet, toute condition qui diminue ou supprime la fixation spécifique, telle que l'addition de L-isoleucine, diminue dans les mêmes proportions ou supprime l'incorporation de la L-valine exogène dans les protéines. En particulier, comme on le sait, la croissance des mutants d'*E. coli* exigeant la L-valine est inhibée compétitivement par l'isoleucine et la leucine.

Nous avons pu mettre en évidence par des expériences semblables l'existence d'accepteurs spécifiques pour la ^{35}S-méthionine et pour la 2-^{14}C-tyrosine. Un Mémoire détaillé sera ultérieurement publié.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Métabolisme de la créatine dans le cœur isolé de Vertébré.*
Note de M. **Jean Nekhorocheff**, présentée par M. Jacques Duclaux.

L'arginine marquée par l'azote lourd (^{15}N) donne naissance dans le cœur isolé de Crapaud et dans celui de Lapin à de la créatine et à d'autres métabolites contenant l'isotope.

La synthèse de créatine à partir d'arginine a été étudiée jusqu'à présent soit sur le muscle isolé (1), (2), (3), (4), (5), (6) soit sur l'animal entier. Dans ce dernier cas, on a démontré à l'aide d'arginine marquée par l'azote lourd que le

(4) P. A. Trudinger et G. N. Cohen (sous presse).
(5) E. Beerstecher et W. Shive, *J. Biol. Chem.*, 167, 1947, p. 49.

(1) R. B. Fischer et A. E. Wilhelmi, *Biochem. J.*, 31, 1937, p. 1136.
(2) E. Lehnartz et R. Jensen, *Z. Physiol. Chem.*, 271, 1941, p. 275.
(3) F. Menne, *Z. Physiol. Chem.*, 273, 1942, p. 103 et 269; 279, 1943, p. 105.
(4) J. Nekhorocheff, *Arch. Sc. Physiol.*, 6, 1952, p. 285.
(5) J. Nekhorocheff, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 36, 1954, p. 885.
(6) J. Nekhorocheff, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1284.

groupe amidine de la créatine provient directement du groupe amidine de l'arginine ([7]).

Nous avons repris la technique isotopique en l'appliquant aux cœurs isolés de Crapaud et de Lapin, que nous avons perfusés avec de l'arginine marquée par ^{15}N dans son groupe amidine.

Les résultats rapportés plus bas sont en accord avec les travaux antérieurs. Ils semblent en outre ouvrir la voie à une étude, déjà esquissée ([8]), ([4]), du rôle métabolique de la créatine.

Techniques. — L'arginine marquée a été préparée à partir d'ornithine et de $^{15}NH_3$, par le Service des molécules marquées du Commissariat à l'Énergie atomique. L'azote du groupe amidine contient 11,5 atomes de ^{15}N % en excès sur la teneur isotopique normale; il n'y a pas d'isotope dans le reste de la molécule. L'arginine marquée a été ajoutée au liquide de perfusion à raison de 0,2 mg/cm³. La perfusion des cœurs de Crapaud a été décrite récemment ([6]). Le cœur de Lapin a été perfusé en se conformant exactement aux indications données par Fischer et Wilhelmi ([1]). La créatine a été isolée par les méthodes classiques ([9]).

L'ammoniaque résultant de la minéralisation des échantillons a été soumise à l'analyse au spectrographe de masse. Les échantillons provenant des cœurs de Crapaud ont été analysés par M. Calvet dans le Service de biologie du Commissariat à l'Énergie atomique. Ceux des cœurs de Lapin ont été analysés par M. Dickinson dans le Département de biophysique du *National Institute for medical Research* de Londres.

Dans une première expérience, neuf cœurs de Crapaud ont été perfusés simultanément pendant 24 h à 20° C sans qu'apparaissent des signes de fatigue. L'analyse isotopique de l'azote de la créatine révèle la présence de ^{15}N dans celle-ci.

Malheureusement, la faible quantité de créatine isolée nous a obligé à diluer l'ammoniaque résultant de sa minéralisation avec de l'ammoniaque ordinaire dans la proportion de 1 : 63, de telle sorte que la concentration d'isotope trouvée dans l'échantillon dilué ne dépassait que de 0,004 % l'abondance isotopique normale. Cette valeur n'est pas significative en soi, mais il se trouve qu'elle correspond, compte tenu de la dilution, à une teneur en ^{15}N de l'azote de l'amidine (environ 0,4 atome % en excès) voisine de ce que l'on trouve dans les expériences suivantes.

Celles-ci ont été faites sur le cœur du Lapin, qui fournit suffisamment de créatine pour que les échantillons purifiés puissent être analysés sans avoir été dilués dans d'aussi fortes proportions. Les valeurs expérimentales de la concentration en ^{15}N sont ici pleinement significatives : elles sont au moins 60 fois plus fortes que l'erreur absolue de la mesure.

Dans deux expériences, le rythme et la puissance des contractions sont

---

([7]) SCHOENHEIMER et collaborateurs, *J. Biol. Chem.*, 131, 1937, p. 111; 133, 1940, p. 633; 134, 1940, p. 785.

([8]) J. WAJZER et J. NEKHOROCHEFF, *Arch. Sc. Physiol.*, 6, 1952, p. 275.

([9]) FOSTER, SCHOENHEIMER et RITTENBERG, *J. Biol. Chem.*, 127, 1939, p. 319.

restés normaux au cours d'une perfusion de 2 h à 38° C. La créatine isolée contient respectivement 0,40 et 0,29 atome % en excès de ^{15}N dans l'azote de l'amidine. Environ 1/30e de la créatine du cœur s'est donc renouvelé aux dépens de l'arginine. On peut calculer d'après les données de Fischer et Wilhelmi, obtenues par une tout autre méthode, une vitesse de renouvellement de la créatine du même ordre de grandeur.

Signalons que dans un cœur de Lapin qui a battu très irrégulièrement et qui s'est arrêté au bout de 40 mn, l'incorporation de l'isotope dans la créatine a été nulle.

Dans l'une des expériences où le fonctionnement du cœur a été normal, nous avons recueilli quelques indications sur le sort ultérieur des groupes $-{}^{15}NH_2$ incorporés à la créatine. La phosphocréatine contient dans l'azote de son groupe amidine 0,40 atome % en excès de ^{15}N, valeur identique à celle de la créatine. Il est probable que celle-ci, métabolisée sous sa forme phosphorylée, donne naissance d'une part à l'urée (nous trouvons 0,35 atome % en excès d'isotope dans l'azote de l'urée excrétée du muscle); qu'elle intervient d'autre part dans la resynthèse de l'acide adénosine-triphosphorique à partir de son produit de désamination, l'acide inosique : le groupe 6-NH_2 de l'adénosine-triphosphate contient 0,08 atome % en excès de ^{15}N; l'ammoniaque mise en liberté à partir de ce groupe par désamination fonctionnelle contient 0,12 atome % en excès d'isotope.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Isolement et identification du* N_1*-acétyl-p-aminophénylsulfamide dans l'urine de Rats traités au p-aminophénylsulfamide.* Note (*) de MM. **Gérard Milhaud**, **Jean-Paul Aubert** et **Fernand Boyer**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'isolement à l'état cristallisé et l'identification du N_1-acétyl-*p*-aminophénylsulfamide montre que ce produit est un dérivé du *p*-aminophénylsulfamide chez le Rat.

F. Boyer et coll. ([1]) ont observé que l'administration du *p*-aminophénylsulfamide au rat était suivie de l'excrétion urinaire de trois dérivés sulfamidés, dont deux ont les propriétés chromatographiques des composés N_4-acétylé et N_1, N_4-diacétylés. L'identification du troisième dérivé fait l'objet de la présente Note.

Techniques. — On administre à 25 rats blancs pesant environ 100 g, librement alimentés, 100 mg par jour de *p*-aminophénylsulfamide pendant 5 jours. On recueille l'urine de 24 h, qui est conservée au froid après filtration.

(*) Séance du 16 mai 1955.

([1]) *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 2023.

On traite 1 l d'urine par 20 g de charbon végétal préalablement activé avec ClH normal. Ce charbon est soumis à cinq élutions acétoniques de 50 ml chacune. Après concentration, le résidu est chromatographié sur colonne d'alumine. On développe au butanol saturé d'eau. La colonne est découpée par zones après un test au réactif d'Ehrlich. On élue à l'eau la zone correspondant au produit recherché, la solution aqueuse est concentrée sous vide puis lyophilisée. Le résidu est extrait avec 5 ml d'acétone, puis après séchage avec 1 ml d'eau. L'extrait aqueux est amené à pH 4 par addition d'acide acétique concentré; en refroidissant dans l'eau glacée des cristaux se séparent (20 mg) qui sont soumis à deux recristallisations dans l'eau (rendement final 13 mg, soit 26 % de la quantité initiale dosée après chromatographie sur papier).

Nous avons employé la chromatographie descendante sur papier Arches n° 302 dans les systèmes de solvants : N butanol-ammoniaque-eau, 12/3/15; N butanol-acide acétique-eau, 12/1/12, et N butanol-éthanol-eau 4/1/1.

Résultats. — La microanalyse du produit cristallisé donne les résultats suivants :

	trouvé.	calculé pour un dérivé monoacétylé du *p*-aminophénylsulfamide.
C...................	45,12 %	44,85 %
H...................	4,69	4,71
N...................	12,83	13,07
S...................	15,01	14,97

Le point de fusion est de 182° C, il ne varie pas lorsque le produit est mélangé avec du N_1-acétyl-*p*-aminophénylsulfamide.

L'analyse chromatographique sur papier montre une exacte coïncidence des taches du produit étudié et de celles correspondant au N_1-acétyl-*p*-aminophénylsulfamide.

Enfin par hydrolyse acide (ClH, *n*, pendant 1 heure à 100° C), à partir de 200 μg du produit étudié, on trouve après chromatographie sur papier, identification du *p*-aminophénylsulfamide, élution et dosage, 145 μg de *p*-aminophénylsulfamide, soit 90 % de la quantité théorique.

Conclusion. Le produit étudié, d'après la microanalyse, le point de fusion, les propriétés chromatographiques et le comportement à l'hydrolyse est donc le N_1-acétyl-*p*-aminophénylsulfamide. Cette substance, qui avait échappé jusqu'à présent aux investigations et qui représente 5 % de la quantité totale de sulfamide libre et conjugué éliminée dans l'urine et 30 % de la fraction conjuguée, est un produit normal du métabolisme du *p*-aminophénylsulfamide chez le Rat.

PHARMACOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur quelques propriétés spartéiniques de la rétamine.* Note de M. **Raymond-Hamet**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Découverte dès 1897 par Battandier et Malosse ([1]) dans les rameaux et l'écorce d'une Légumineuse de la région méditerranéenne, le *Retama sphærocarpa* Boissier (ou *Genista sphærocarpa* Lam.), la rétamine a été étudiée chimiquement par H. Wunschendorff et P. Valier ([2]), par E. P. White ([3]) et surtout par Ignacio Ribas et ses collaborateurs ([4]), mais elle a été presque totalement délaissée par les physiologistes de telle sorte qu'on ne connaît pas encore le groupe pharmacologique dans lequel elle doit être rangée et qu'on ne sait même pas si sa parenté chimique avec la spartéine s'accompagne ou non d'analogies des actions biologiques essentielles de ces deux alcaloïdes.

Pour R. Dubois ([5]) la rétamine n'aurait pas d'*action physiologique sensible.* D'après J. del Rio Ibanez et J. Ruiz-Gijon ([6]), elle posséderait, mais à un plus haut degré qu'elle, l'action ocytocique de la spartéine mais serait pratiquement dépourvue d'effets sur le cœur de grenouille et l'intestin de lapin isolés.

Disposant d'une petite quantité de sulfate de rétamine pure préparé par Ignacio Ribas lui-même, nous avons voulu savoir si cet alcaloïde possède ou non deux propriétés physiologiques que nous tenons pour caractéristiques de la spartéine, d'une part celle que Laborde et Legris ont bien décrite et figurée ([7]) et qui consiste dans le *renforcement énorme des oscillations de la pression artérielle*, d'autre part celle que F. Mercier a découverte ([7]) et qui se traduit par l'augmentation et la prolongation des effets hypertenseurs de l'adrénaline.

Le tracé ci-joint montre que lorsque l'animal eût reçu dans les veines 5 mg puis 10 mg de rétamine par kilogramme, l'injection de 0,01 mg d'adrénaline qui initialement avait élevé la pression carotidienne de 56 mm de Hg (soit de 234 à 290 mm) et provoqué une vasoconstriction rénale se traduisant par une dépresion de l'oncogramme longue de 13,5 mm et profonde de 26 mm, fit monter cette pression de 77 mm de Hg (en fait de 217

([1]) *Comptes rendus*, 125, 1897, p. 360 et 450.

([2]) *Bull. Sc. pharmacol.*, 40, 1933, p. 601.

([3]) *New Zealand J. Sc. technol.*, 27 B, 1946, p. 474.

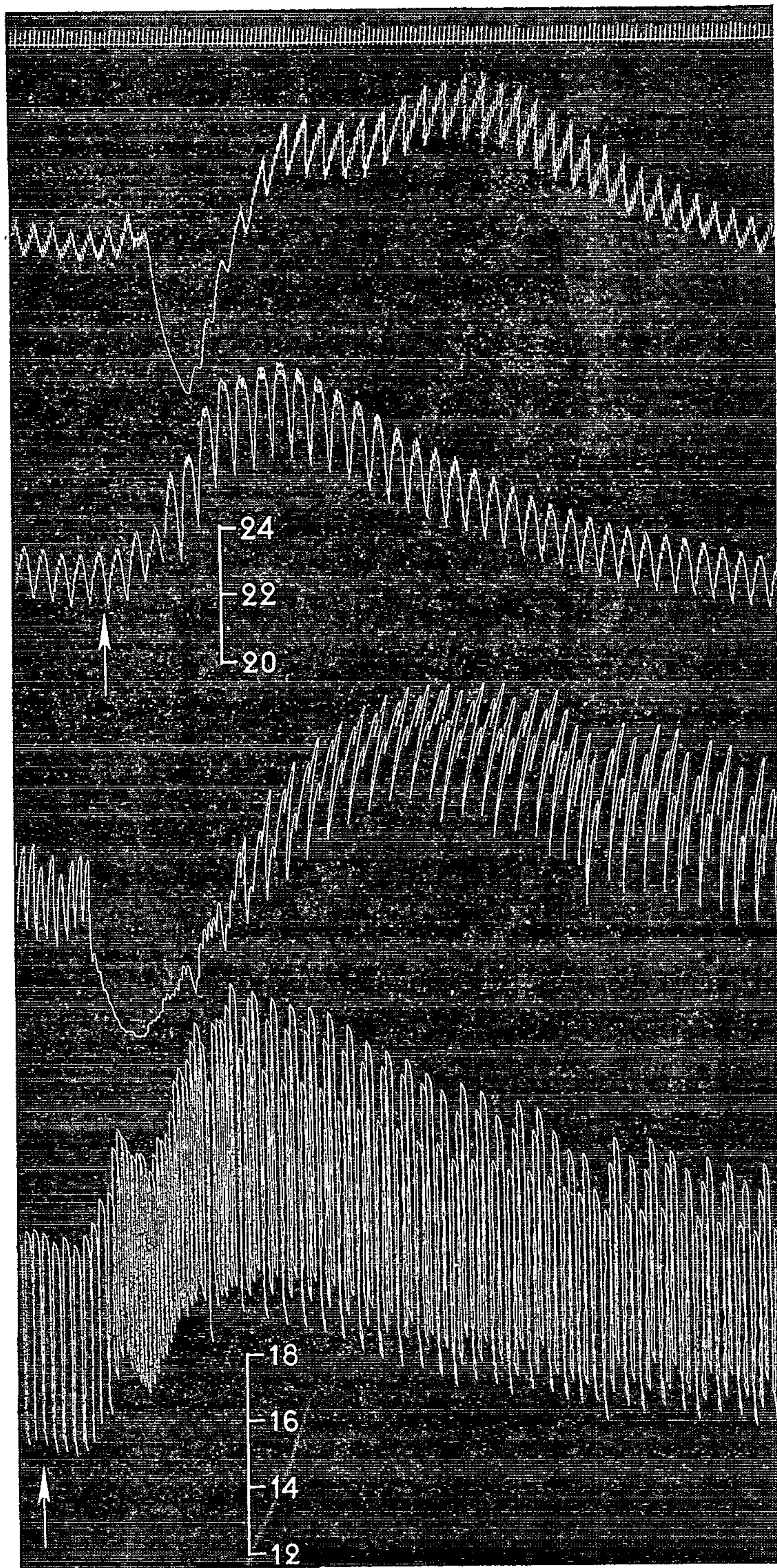
([4]) *Anales Soc. espan. fis. y quim.*, 42, 1946, p. 516; 45, 1949, p. 757 et 1426; 46, 1950, p. 665.

([5]) in Battandier et Malosse, *Comptes rendus*, 125, 1897, p. 361.

([6]) *Farmacognosia*, 12, 1952, p. 183.

([7]) *Arch. de physiol. norm. et pathol.*, 3e série, 7, 1886, p. 355 et *fig.*, p. 356.

([8]) *Comptes rendus*, 185, 1927, p. 1162.



Chien de 7,900 kg, anesthésié par le chloralose (12 cg/kg), bivagotomisé au cou et soumis à la respiration artificielle. 1re ligne : Temps en secondes. 2e et 4e lignes : Oncogramme. 3e et 5e lignes : Tensiogramme carotidien. A chacun des deux points marqués par une flèche, on a injecté dansla saphène 0,01 mg de bitartrate d'adrénaline pure de Hoechst dissous dans 1 cm^3 de soluté physiologique de chlorure de sodium. Entre les deux tracés supérieurs et les deux tracés inférieurs, l'animal a reçu, en deux injections intraveineuses, d'abord 5, puis 10 mg de sulfate de rétamine pure de Ribas par kilogramme. Tracés réduits de 20 %.

à 294 mm) et entraîna une constriction des vaisseaux du rein se manifestant par un enfoncement du tracé oncographique d'une longueur de 22,5 mm et d'une hauteur de 27,5 mm. Cette augmentation de la hauteur de l'hypertension adrénalinique s'accompagna d'une prolongation de la durée de celle-ci puisque au début de l'expérience la pression carotidienne était revenue à son niveau antérieur 131 s après l'injection d'adrénaline, alors que, chez l'animal soumis à l'action de la rétamine, cette pression se trouvait encore à 20 mm au-dessus de son niveau initial 157 s après l'injection de la même dose d'adrénaline.

Quant au renforcement par la rétamine de l'amplitude des oscillations de la pression carotidienne, notre tracé montre qu'il mérite la qualification d'*énorme* que Laborde et Legris avaient attribuée à celle provoquée par la spartéine.

SÉROLOGIE. — *Sur l'agglutination des grains d'amidon par différents sérums, plus précisément par le sérum de lapin.* Note (*) de M. **Albert Delaunay**, Mmes **Michelle Hénon, Monique Pelletier** et M. **Gérardo Baggi**, présentée par M. Gaston Ramon.

La plupart des sérums « normaux » humains ou animaux, ont le pouvoir d'agglutiner spontanément les grains d'amidon. Les auteurs étudient les caractéristiques de ce phénomène.

Au cours des derniers mois, nous avons eu très souvent l'occasion d'ajouter à une grosse goutte de sérum déposée sur lame une petite goutte d'une suspension en eau physiologique de grains d'amidon de blé ou de maïs (200 mg d'amidon pour 15 ml d'eau physiologique). *Dans tous les cas*, l'observation étant faite au microscope et à la température du laboratoire, nous avons assisté à une agglutination des grains d'amidon. Cependant, d'après la provenance du sérum, l'intensité de cette agglutination s'est montrée inégalement grande. Elle a été presque toujours très faible avec les sérums de rat, de poulet et de mouton. Elle est, en général, faible mais parfois forte en présence de sérums fournis par l'homme et le cobaye. Elle est moyenne avec les sérums de chevaux (exception faite pour un sérum de poulain qui était doué d'une grande activité); enfin, avec les sérums de lapin, on peut dire qu'en règle presque absolue, elle atteint un degré à lui seul surprenant. En moins de quelques minutes, dans ces sérums de lapin, les grains d'amidon, cessant d'être dispersés sans ordre, se réunissent en amas volumineux. Ici, l'examen microscopique devient tout à fait inutile; l'agglutination se voit parfaitement à l'œil nu.

Le phénomène ainsi observé était trop beau pour nous laisser indifférents et, surtout, il ne laissait pas de nous étonner, attendu que tous les sérums étudiés provenaient de sujets « normaux » qui, jamais (du moins à notre connaissance) n'avaient été traités artificiellement par l'amidon. Que pouvait-il traduire ? Une immunisation spécifique d'origine digestive, une immunisation croisée (mais alors de quel antigène s'agissait-il ?), une réaction non spécifique (dans le sens immunologique du mot) entre deux macromolécules, l'une

(*) Séance du 16 mai 1955.

présente dans le sérum, l'autre à la surface du grain d'amidon ? Comme toute réponse *a priori* était, en ce cas, impossible, nous avons décidé de nous livrer à une étude systématique et, naturellement avant tout, sur le sérum de lapin. Voici très brièvement exposés, nos premiers résultats.

1. Des sérums de lapins qui, non dilués, sont très agglutinants, agglutinent encore très bien les grains d'amidon quand ils sont *dilués* 10 ou 20 fois par de l'eau physiologique. Dilués 50 fois, leur pouvoir agglutinant est déjà nettement plus faible ; il devient presque nul avec une dilution au 1/100e.

2. Des sérums de lapins, purs ou dilués au 1/4 par de l'eau physiologique, gardés à la glacière après leur obtention, conservent, sans modification, leur pouvoir agglutinant (et cela, même après perte totale du complément). Les sérums de lapins les plus *âgés* que nous ayons étudiés ici avaient trois semaines. Mais il ne s'agit certainement pas là d'une date limite, attendu qu'un sérum de poulain, conservé par nous en glacière depuis trois mois, garde toujours intact son pouvoir agglutinant d'origine.

3. Le pouvoir agglutinant du sérum de lapin, persiste, inaltéré, après une *dialyse* contre de l'eau physiologique prolongée 11 jours.

4. Ce même pouvoir agglutinant résiste-t-il également au *chauffage* à 56°, pendant 1 h (bain-marie) ? Cette fois, la réponse doit être nuancée. En effet, les résultats obtenus avec de très nombreux sérums provenant de différentes espèces ont été assez discordants. Dans quelques cas, le chauffage est demeuré sans action. Exceptionnellement, nous avons assisté à une perte totale du pouvoir agglutinant. Le plus souvent, toutefois, ce qu'on observe, c'est une diminution nette de ce pouvoir.

5. Le pouvoir agglutinant des sérums peut-il être modifié par traitement préalable de l'animal donneur ? Non. Nous avons injecté par voie intrapéritonéale, chez des Cobayes, des quantités considérables de grains d'amidon en suspension dans l'eau ; leur sérum n'est pas devenu plus agglutinant. De même, aucune différence significative entre des sérums de chevaux, les uns neufs, les autres immunisés (contre le méningocoque, le rouget, les bacilles dysentériques, etc.), entre des sérums de lapins neufs et des sérums de lapins traités par des doses importantes de sérum de cheval.

6. Partant d'un sérum de lapin très agglutinant, nous avons étudié sur celui-ci l'action de différents facteurs, physiques ou chimiques.

a. Influence du pH : agglutination normale pour une zone de pH allant de 10,05 à 4,3.

b. Influence des sels (1 g pour 10 ml de sérum) : nous avons observé, eu égard au pouvoir agglutinant, une inhibition rapide (2 h) et totale par le salicylate de soude, une inhibition lente (24 h) et presque totale

par le benzoate, le gentisate et le cyanure de sodium, une inhibition très légère par le chlorure de calcium. Action nulle du chlorure de sodium.

c. *Influence des oses* (1 g par 10 ml de sérum) : inhibition rapide et totale par le glucose, assez rapide mais demeurant incomplète par le lactose et le galactose.

d. *Influence du formol* (1 ml par 9 ml de sérum) : inhibition rapide et totale; *influence de l'urée* (1 g par 10 ml de sérum) : inhibition très légère.

7. On peut priver un sérum de son pouvoir agglutinant en le saturant au préalable par une suspension de grains d'amidon. Le même pouvoir subsiste en revanche après emploi d'adsorbants comme la magnésie lourde, le talc, le kaolin, le carbonate de chaux et le charbon animal.

A 16 h l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h 55 m.

L. B.

ERRATA.

(*Comptes rendus* du 21 mars 1955.)

Note présentée le même jour, de Mme *Geneviève Darmois*, Sur l'hydratation des ions :

Page 1341, 2e ligne du titre, *au lieu de* Mlle Geneviève Darmois, *lire* Mme Geneviève Darmois.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU MERCREDI 1er JUIN 1955.

PRÉSIDENCE DE M. LOUIS FAGE.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. **ANDRÉ DANJON** signale à l'Académie la présence de M. **P. THEODOR OOSTERHOFF**, Directeur-adjoint de l'Observatoire de Leyde, Secrétaire général de l'Union astronomique internationale. M. le Président souhaite la bienvenue à celui-ci et l'invite à prendre part à la séance.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Détermination des structures de huit tétraphénylnaphtacènes méthoxylés.* Note (*) de MM. **CHARLES DUFRAISSE**, **ANDRÉ ÉTIENNE** et **JAIME VALLS**.

Les structures de huit rubrènes méthoxylés ont été déterminées par trois méthodes, tout à fait indépendantes l'une de l'autre, qui sont basées sur les données chromatographiques, sur les points de fusion et sur les spectres d'absorption. Les trois ont abouti à des conclusions concordantes.

Ainsi que nous l'avons précédemment exposé [1] la « réaction rubrénique » appliquée aux cinq alcools triphénylpropargyliques p-méthoxylés I, II, III, IV, V, a fourni les huit rubrènes distincts, attendus d'après le schéma centrosymétrique de duplication. La détermination des constitutions respectives ne posait pas de problème quand, à un alcool donné, ne correspondait qu'un rubrène unique, ce qui était le cas pour I, III, V donnant respectivement VIII, IX et XIII : la structure découlait directement de celle de la matière première. Il n'en était plus de même dans les deux groupes de trois rubrènes isomères issus, chaque trio, d'un même alcool propargylique, savoir : le groupe des corps diméthoxylés VI, VII et VIII, dérivant de II et le groupe des corps tétraméthoxylés X, XI et XII dérivant de IV.

(*) Séance du 23 mai 1955.

(1) C. DUFRAISSE, A. ÉTIENNE et J. VALLS, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1101.

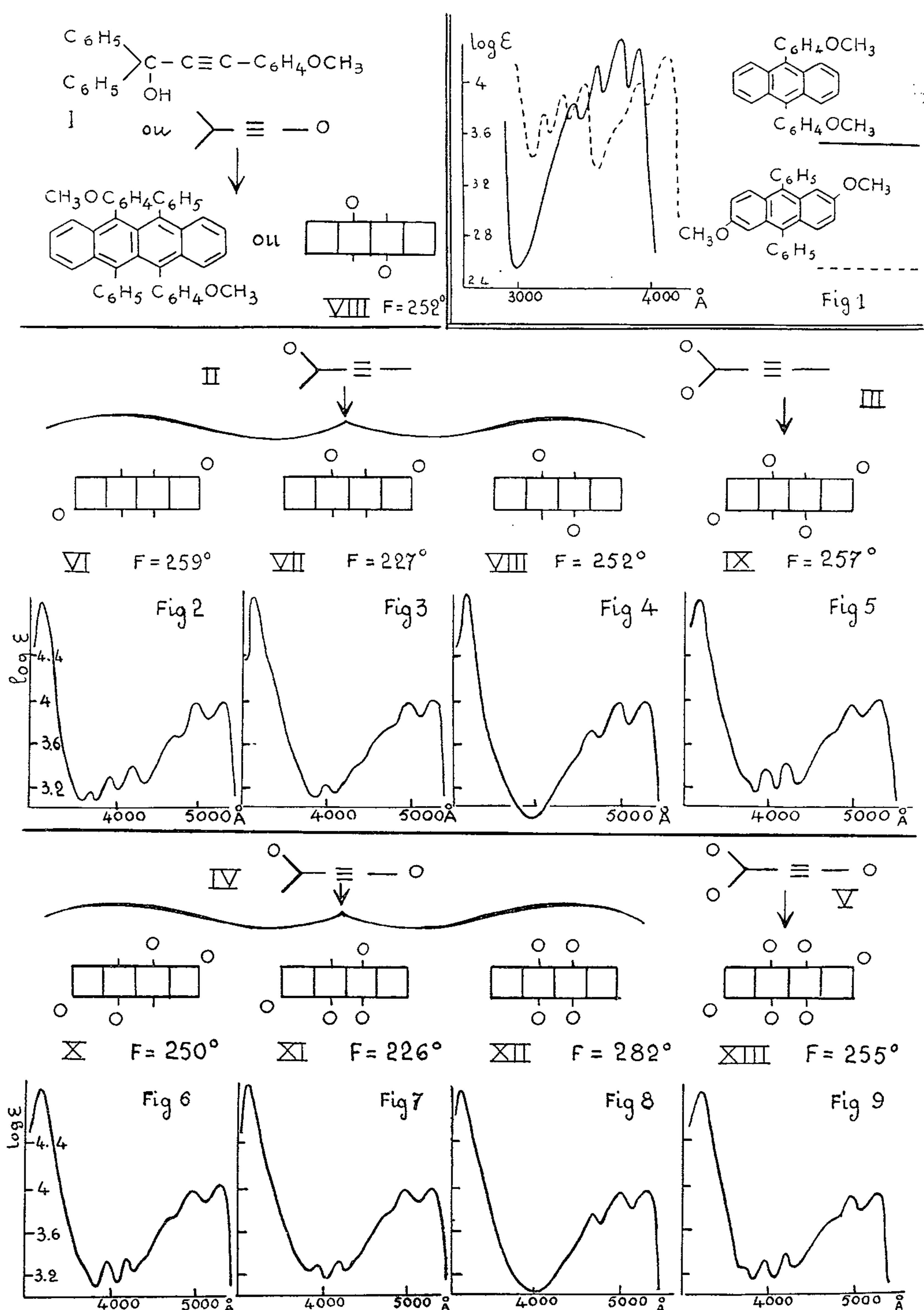
Bien que délicate, l'identification de leurs structures a pu être réalisée. Trois méthodes ont été utilisées; elles sont basées sur les comparaisons, respectivement, des adsorptions chromatographiques, des points de fusion et des spectres d'absorption.

a. Chromatographie. — Les trois isomères ont été séparés par chromatographie (alumine, cyclohexane-benzène). Le fait indique une influence sur l'énergie de l'adsorption des positions des méthoxyles, suivant qu'ils sont sur les mésophényles substituants ou bien directement unis au squelette naphtacénique. En conséquence, l'ordre des adsorptions chromatographiques doit être celui des nombres 0, 1 et 2, des méthoxyles fixés au noyau naphtacénique, sans que l'on puisse connaître *a priori* le sens de l'action exercée sur l'adsorption quand le méthoxyle passe du phényle sur le noyau. Ce point a été fixé pour le premier groupe, où la structure de l'un des isomères, VIII, est connue par son identité avec celle du rubrène issu de l'alcool I. Le rubrène VIII passant en queue, la position du méthoxyle sur le phényle se trouve reconnue par là comme plus adsorbante que sur le noyau. Par suite, le rubrène venant avant a la formule VII et le premier, la formule VI. De même, dans le deuxième groupe, l'ordre des adsorptions décroissantes sera : XII, XI, X.

b. Points de fusion. — Dans un groupe d'isomères le point de fusion le plus élevé correspond généralement à la structure la plus symétrique. En conséquence, la formule du corps VIII étant connue, les deux formules restantes du premier trio doivent être attribuées, la centrosymétrique VI, à l'isomère dont la fusion est à 259°, c'est-à-dire bien au-dessus de celle, 227°, du troisième isomère, auquel échoit ainsi la formule sans symétrie, VII. Dans le deuxième trio l'isomère fondant le plus haut (282°) a la structure la plus symétrique XII, à la fois plan-symétrique et centro-symétrique, à l'isomère fondant le plus bas (226°) revient la structure sans symétrie XI et enfin, à l'isomère ayant un point de fusion intermédiaire (250°), échoit la formule X, dont la symétrie n'est que centrique.

c. Spectres d'absorption. — Ayant remarqué que les spectres de certains des rubrènes présentaient, autour de 4 000 Å, un système de bandes supplémentaires par rapport au spectre du rubrène simple, non substitué, nous avons rattaché cette anomalie à la présence de méthoxyles directement liés au noyau tétracénique. Cette hypothèse a été confirmée en comparant entre eux les spectres de mésodiphénylanthracènes méthoxylés de constitutions bien connues (*fig.* 1). Quand ils se trouvent sur les phényles substituants en méso, les méthoxyles ne modifient pas sensiblement le spectre d'absorption; par contre, fixés directement au noyau acénique, ils font apparaître, entre 3 100 et 3 600 Å, un troisième système de bandes comparable à celui de nos rubrènes méthoxylés et représentant l'effet de conjugaison de la résonance du groupe méthoxyle avec celui du noyau. Il en est

de même pour ceux des rubrènes isomères, IX et XIII, chez lesquels la présence de méthoxyles au noyau est certaine (*fig.* 5 et 9). En ce qui



concerne les deux trios de rubrènes méthoxylés isomères, on constate, dans chaque trio, que, comme on devait s'y attendre, l'un des spectres n'a pas de bandes supplémentaires, un autre les a très fortes et le troisième les manifeste en atténué (comparer respectivement les figures 4, 2, 3 et 8, 6, 7), ce qui cadre parfaitement avec la présence sur le noyau de respectivement 0, 2 ou 1 méthoxyles. Or ce nouveau classement des formules correspondantes est en exacte conformité avec les deux précédents.

En conclusion, ces trois procédés, tout à fait indépendants, s'accordant sans ambiguïté, les structures qu'ils ont fixées pour les huit rubrènes sont à considérer comme fermement établies.

EMBRYOGÉNIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Papilionacées. Développement de l'embryon chez l'*Hippocrepis comosa *L.* Note (*) de M. **René Souèges**.

L'embryon de l'*Hippocrepis comosa* se développe selon des lois semblables à celles qui ont été observées chez toutes les autres Hédysarées examinées jusqu'ici. La constitution des quadrants et des octants s'y montre régulière. La séparation de la région hypophysaire et, dans cette dernière, la démarcation des *iec* et de la coiffe sont particulièrement précoces.

Dernièrement, au sujet de l'*Ornithopus perpusillus* L. ([1]), je faisais remarquer qu'il était nécessaire d'étendre nos recherches à beaucoup d'autres espèces d'Hédysarées si l'on voulait être exactement fixé sur les analogies et les différences que peut offrir, dans cette tribu, l'édification des formes embryonnaires. On sait qu'il y a là matière à résoudre la question qui divise les auteurs et, d'après laquelle, les uns considèrent les Hédysarées comme nettement caractérisées par leur légume cloisonné en travers, tandis que d'autres ne leur reconnaissent pas de caractère bien tranchés et les tiennent pour une tribu tout artificielle. D'après G. Bentham et J. D. Hooker (1867), P. Taubert (1894), A. Engler (1936), elles comporteraient une quarantaine de genres totalisant près de sept cents espèces. A l'heure actuelle, à la suite de mes propres observations et des données toutes récentes apportées par Anantaswamy Rau, six seulement de ces genres sont assez bien connus du point de vue embryogénique : les g. *Coronilla, Ornithopus, Onobrychis* ([2]), *Æschynomene* ([3]), *Desmodium, Lespedeza* ([4]). Il est difficile de faire état des observations de E. L. Reed ([5]) sur l'*Arachis hypogæa* L.; elles sont trop incomplètes; elles

(*) Séance du 23 mai 1955.

([1]) R. Souèges, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1199.

([2]) R. Souèges, *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 1254; 237, 1953, p. 450.

([3]) M. Anantaswamy Rau, *New Phytol.*, 50, 1951, p. 124.

([4]) M. Anantaswamy Rau, *Phytomorphology*, 4, 1954, p. 410.

([5]) *Bot. Gazette*, 78, 1924, p. 289.

n'envisagent nullement la marche de la segmentation. Aux six genres précités, l'étude rigoureuse de l'*Hippocrepis comosa* L. permet aujourd'hui d'ajouter le g. *Hippocrepis*, parfaitement défini, bien distinct de tous les autres par sa gousse sinueuse, creusée d'échancrures plus ou moins profondes.

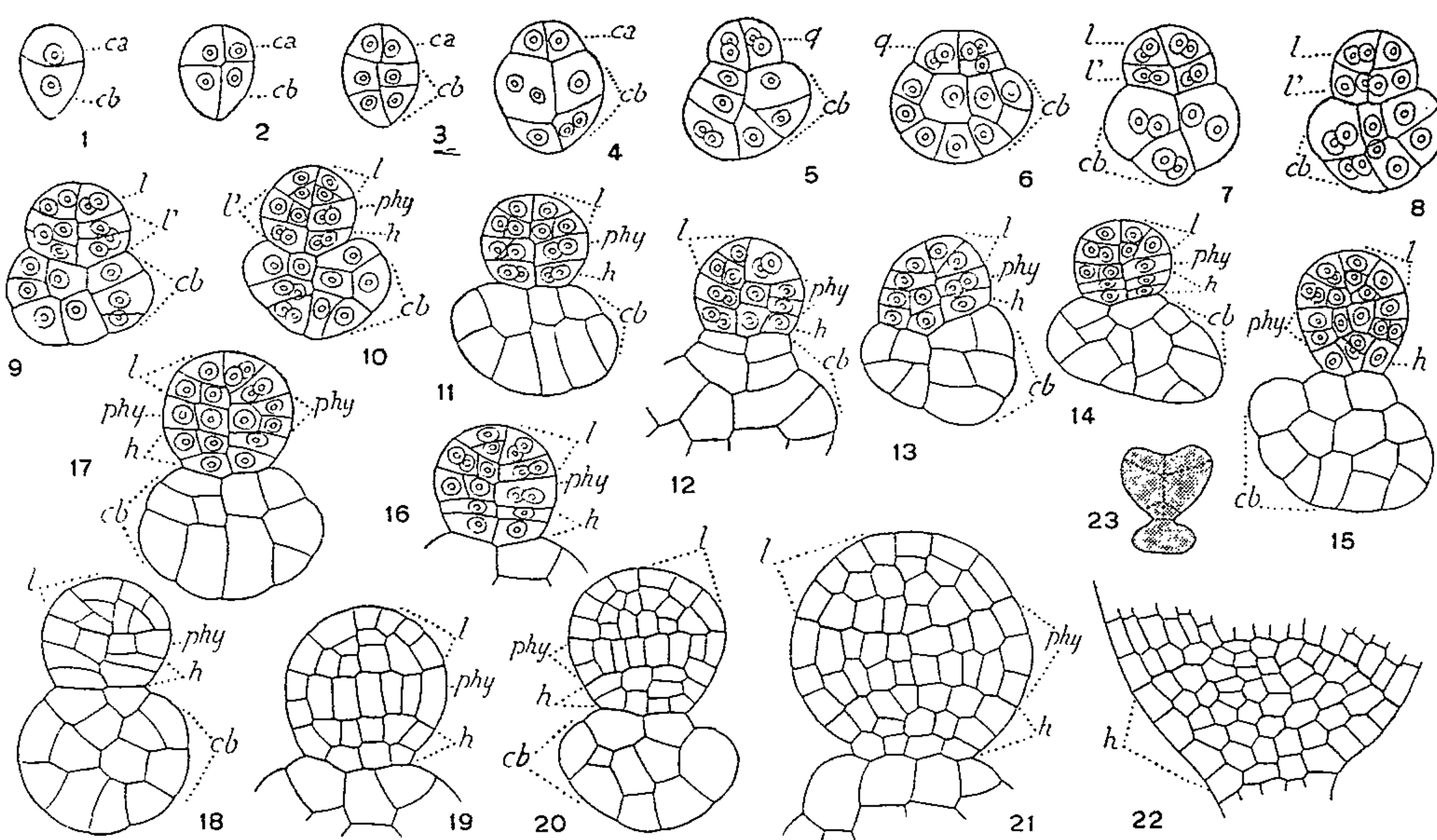


Fig. 1 à 23. *Hippocrepis comosa* L. — Les premiers termes du développement de l'embryon. *ca*, cellule apicale du proembryon bicellulaire ou ses deux cellules-filles; *cb*, cellule basale ou suspenseur; *q*, quadrants; *l*, octants supérieur ou partie cotylée *s. lato*; *l'*, octants inférieurs; *phy*, partie hypocotylée; *h*, tissu hypophysaire. En 23, aspect général de l'embryon d'où est tiré le détail de la figure 22. — G. = 300, 40 p. 23.

La tétrade, en A_1 (*fig.* 2), dérivée du proembryon bicellulaire (*fig.* 1), prend un aspect nettement globuleux. Les cellules supérieures de cette tétrade, filles de la cellule apicale *ca*, séparées par une cloison verticale, sont semblables et incontestablement homodynames comme le démontre la suite des segmentations. Par divisions verticales méridiennes, elles engendrent quatre quadrants disposés dans un plan horizontal (*fig.* 5), qui, par segmentations transversales donnent ensuite naissance à huit octants distribués en deux étages *l* et *l'* (*fig.* 6 à 8). En 6, un seul des quadrants se montre divisé.

Pendant ce temps, les deux éléments juxtaposés en *cb* (*fig.* 2), précédant dans leurs segmentations les deux éléments issus de *ca*, prennent d'abord des cloisons transversales (*fig.* 3 et 4) puis d'autres cloisons diversement orientées; aux stades des octants, le nombre des cellules qu'ils ont engendrées ne dépasse guère celui des octants, de sorte que, à la quatrième génération cellulaire, le proembryon se compose, en général, de 16 cellules (*fig.* 7 et 8). Dès le stade des quadrants, les cellules issues de *cb* offrent l'aspect de macromères, se distinguant des micromères dérivés de *ca*, par leurs plus grandes dimensions et leur contenu moins plasmatique; elles donnent naissance seulement à un suspenseur *s. stricto*, globuleux, plus ou moins aplati (*fig.* 9, 11, 14, 18, 20), toujours nettement séparable de l'embryon proprement dit.

Aux dépens des octants supérieurs, *l* (*fig.* 7, 8, 9), se développe la partie cotylée *s. lato*.

Les premières cloisons dans leur intérieur sont généralement anticlines à direction horizontale (*fig.* 11, 12 à gauche, puis en 13, 14 à gauche, eneore en 15, 16, 17, 18 à gauche), parfois à direction verticale (*fig.* 14 à droite); elles sont rarement périclines (*fig.* 10, 18 à droite), isolant, dans ce dernier cas, les premiers éléments de dermatogène. Quand ces cloisons sont d'abord anticlines à direction horizontale, on peut admettre qu'elles séparent, dès ce moment, vers le sommet, quatre éléments représentant une épiphyse et, inférieurement, quatre éléments générateurs d'une partie cotylée *s. stricto* (*fig.* 11, 13). Aux stades plus âgés toutefois, cette séparation n'apparaît pas de manière distincte. Les figures 11, 12, 14 à 19 montrent comment se succèdent les cloisonnements dans les premiers éléments engendrés par les octants supérieurs. En comparant les figures 18 et 19, 19 et 20, puis 19 à 21, on peut voir de quelle manière se différencie le dermatogène et arrivent à se constituer deux puis trois assises, au-dessous de cet histogène.

Les octants inférieurs, *l'* (*fig.* 7, 8) se divisent transversalement (*fig.* 9) et donnent ainsi deux étages d'éléments qui représentent les deux assises cellulaires, *phy* et *h*, génératrices l'une de la partie hypocotylée, l'autre du tissu hypophysaire. En 10, 11, 13, 14, on peut assister aux premiers cloisonnements verticaux dans ces assises. Ils sont généralement précédés, au niveau de *h*, par des divisions transversales (*fig.* 14, 16, 17, 18), d'où il résulte que, très tôt, à ce niveau se trouvent séparées deux assises alors qu'un seule seulement se montre constituée au niveau de *phy*. Cette séparation de deux assises en *h* peut être interprétée comme une différenciation précoce ou une prédifférenciation de la zone des initiales de l'écorce de la racine et du primordium de la coiffe aux dépens du tissu hypophysaire ([6]). Aux stades qui correspondent à la naissance des cotylédons, la partie hypocotylée se développe par divisions transversales de ses premiers éléments; il est bientôt difficile de la séparer du tissu épiphysaire placé au-dessous (*fig.* 22 et 23).

L'histoire du développement de l'embryon, chez l'*Hippocrepis comosa*, permet, en définitive, de relever les particularités suivantes, plus ou moins constantes, plus ou moins évidentes : la cloison est nettement verticale dans la celulle apicale; le suspenseur et l'embryon proprement dit se montrent toujours bien séparés; il ne se différencie pas du tissu épiphysaire bien distinct; les octants inférieurs sont seuls à représenter l'assise *p'*, qui se constitue chez les autres Hédysarées; les premières divisions au niveau de *h* président à la différenciation précoce des initiales de l'écorce de la racine, *icc*, et du primordium de la coiffe. Dans les figures 76 et 77 du Mémoire de A. Rau (1954) relatives au *Lespedeza violacea*, cette séparation précoce, à des stades proembryonnaires, des *icc* et du primordium de la coiffe est indiqué d'une manière fort distincte.

Ces particularités n'entraînent pas de modifications profondes dans les lois du développement; celles-ci restent identiques fondamentalement à celles qui ont été établies au sujet de toutes les Hédysarées examinées jusqu'à ce jour. Cette tribu, du point de vue embryogénique apparaît homogène et constitue dans les Papilionacées, un groupement bien délimité, occupant seul, dans la classification périodique, la case qui relève du premier groupe embryogénique et du mégarchétype VI.

On peut faire remarquer, en outre, que toutes les cases dépendant du mégar-

chétype V, dans les trois premières périodes, sont occupées par des Papilionacées. Cette remarque pourrait offrir un certain intérêt dans la détermination des différentes parentés spécifiques dans les limites de la famille.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Analyse linéaire réelle et surfaces minima ou apparentées.* Note de M. **Georges Bouligand.**

Observations liminaires. — Les équations aux dérivées partielles du second ordre

(1) $$f_{pp}r + 2f_{pq}s + f_{qq}t = 0,$$

(2) $$f_{qq}\theta_{pp} - 2f_{pq}\theta_{pq} + f_{pp}\theta_{qq} = 0,$$

dont la seconde est la transformée de Legendre de la première, s'obtiennent en annulant la variation des intégrales respectives de

$$f(p, q)\,dx\,dy \qquad (f_{qq}\theta_p^2 - 2f_{pq}\theta_p\theta_q + f_{pp}\theta_q^2)\,dp\,dq.$$

Les inégalités imposant un signe constant au premier membre de (1) ou à celui de (2) ne sont pas équivalentes (le signe du hessien de θ influence le passage).

Un principe de transfert. — Utiles pour tout ce qui subsiste par transformation ponctuelle, ces notations ne sont pas avantageuses, en revanche, pour les recherches de type métrique sur les surfaces minima de l'espace euclidien, en tant qu'inadaptées aux caractères d'invariance. Ayant fixé une origine O, on prend donc une surface S lieu de M, avec

$$\overrightarrow{OM} = h(u, v)\,\vec{n} + h_u\vec{n}_u + h_v \sin^{-2}u\,\vec{n}_v \qquad (\vec{n}^2 = 1) \quad (^1)$$

S étant ainsi *l'enveloppe du plan* $\overrightarrow{OM}.\vec{n} = h(u, v)$. La somme $R_1 + R_2$ des rayons de courbure principaux (de valeur algébrique fixée par $\vec{n}$) est alors l'opposée de l'expression, avec opérateurs sphériques

(3) $$\operatorname{div}\left(\overrightarrow{\operatorname{grad}}\,h\right) + 2h.$$

dont l'annulation donne les surfaces minima; elle est aussi celle de la variation première, pour l'intégrale de $\left(-2h^2 + \overline{\operatorname{grad}^2 h}\right)\sin u\,du\,dv$. Or, au point de coordonnées sphériques r, u, v le laplacien de $r^{\alpha}H(u, v)$ est le produit de $r^{\alpha-2}$ par

(4) $$\operatorname{div}\left(\overrightarrow{\operatorname{grad}}\,H\right) + \alpha(\alpha + 1)H.$$

On ramène donc la recherche des *surfaces minima* à celle des *fonctions harmoniques homogènes*, centre O, *degré* 1 et vice versa, les fonctions *sur-* ou *sub*-harmoniques du même type d'homogénéité étant associées à des surfaces

(1) $\vec{n}$ désigne le vecteur de composantes $\sin u \cos v$, $\sin u \sin v$, $\cos u$.

caractérisées par un signe constant pour $R_1 + R_2$. Ces considérations rendent immédiate l'*analyticité des surfaces minima*.

On a d'autres surfaces apparentées aux surfaces minima, avec cette fois rôle spécial du point O, car l'invariance par translation disparaît, en annulant, au lieu de la forme (3), la forme (4) où l'on fait $H = h$. Nous noterons $(3)_0$, $(4)_0$ l'équation issue d'une telle annulation.

Application. — La recherche d'une surface minima ou d'une variante, solution de $(4)_0$, elle-même toujours analytique, inscrite dans une développable (D) se ramène au problème de Dirichlet pour l'équation $(3)_0$ ou $(4)_0$ et prenant la solution sur la sphère-unité dans un domaine Ω ayant pour frontière l'image sphérique de (D). Bornons-nous au cas où il s'agit de $(3)_0$ et où (D) a pour image un contour simple.

En appelant ρ la longueur d'un arc de méridien, issu d'un pôle arbitraire, la solution élémentaire est $-1 + \cos\rho \operatorname{Log}(\operatorname{cotg}\rho/2)$. Avec cette dernière, on peut étendre le théorème de la moyenne relatif aux fonctions harmoniques du plan en écrivant ici que la valeur de h au pôle précédent coïncide avec

$$\left[\cos\rho + \sin^2\rho \operatorname{Log}\left(\operatorname{cotg}\frac{\rho}{2}\right)\right]\int_0^{2\pi} h(\rho, \tau)\, d\tau$$

Cette expression reste positive tant que ρ ne dépasse pas $\pi/2$. Dès lors, quand au sens strict, Ω est inclus dans un hémisphère, on peut ainsi, en répétant un schème d'approximations successives introduit par Lebesgue [2], trouver la surface minima cherchée par la méthode des médiations réitérées, auquel succède le processus d'enveloppe pouvant en faire apparaître des points singuliers.

Remarque. — Le principe de transfert indiqué permet de résoudre d'autres problèmes sur les surfaces minima ou leurs variantes $(4)_0$, à partir de divers problèmes aux limites sur nos équations linéaires à opérateurs sphériques. Il permet aussi de trouver des familles linéaires cycliques de solutions de $(3)_0$ dont chacune correspond à un système de surfaces minima associées. Enfin ce transfert donne l'intégrale générale de $(3)_0$, écrite aux notations près par G. Darboux [3].

ÉLECTROMÉTALLURGIE. — *Préparation du germanium par électrolyse ignée*. Note (*) de M. **Jean-Lucien Andrieux** et Mlle **Marie-Jeanne Barbier-Andrieux**.

On trouve peu de références sur la préparation électrolytique du Germanium. Les essais qui ont déjà été faits pour décomposer par le courant l'oxyde de

(2) *Comptes rendus*, **154**, 1912, p. 335.

(3) *Leçons sur la théorie générale des surfaces*, 2e édition, 1914, p. 350, formules (11), (12).

(*) Séance du 23 mai 1955.

germanium dissous dans la cryolithe, dans le fluogermanate de sodium ([1]) ou dans les carbonates alcalins fondus ([2]) n'ont pas donné de bons résultats.

Cet oxyde fond à 1116° C, en donnant un verre visqueux qui, comme nous l'avons observé, conduit très peu le courant; son électrolyse est difficile et ne permet pas d'obtenir une quantité appréciable de Germanium.

Nous avons constaté qu'il est notablement soluble dans les borates, les silicates et les phosphates alcalins fondus. Nous avons effectué l'électrolyse des bains ainsi obtenus. Nous avons, en outre, électrolysé les germanates alcalins fondus. Toutes nos expériences ont été faites avec le dispositif que nous avons décrit dans nos publications antérieures, en employant comme cathodes des creusets de graphite de 40 mm de diamètre intérieur et comme anodes des baguettes de graphite de 18 mm de diamètre.

En 1929 l'un de nous ([3]) a montré qu'en électrolysant un oxyde métallique dissous dans du borax fondu, on obtient le métal correspondant à la condition que cet oxyde ait une énergie libre de formation, rapportée à un atome d'oxygène, inférieure, en valeur absolue, à celle de B_2O_3 ; c'est précisément le cas de l'oxyde de germanium. Ce procédé s'applique donc également à la préparation du Germanium, ce qui a été confirmé par C. G. Fink et V. M. Dokras ([4]) en 1949.

Nous avons nous-mêmes fait l'électrolyse de l'oxyde de germanium dissous dans le tétraborate de sodium dans les conditions suivantes :

Composition du bain.	Température (°C).	Tension (V).	Intensité (A).	Durée (mn).	Poids métal (g).	Teneur Ge (%).
$Na_2B_4O_7 - \frac{2}{10} GeO_2$....	1000	3	15	60	4,8	99,6
$Na_2B_4O_7 + \frac{2}{10} GeO_2$....	930	4,5	15	60	3,8	99,7

Dans le premier essai, le Germanium se présente sous forme de globules; alors que dans le second, effectué à une température inférieure à son point de fusion (958°,5), le métal est obtenu sous forme de cristaux en aiguilles de 1 à 2 mm de longueur. Le rendement Faraday est voisin de 50 %.

L'oxyde de germanium GeO_2, dissous dans les silicates alcalins fondus, forme des mélanges visqueux très homogènes. Des essais systématiques nous ont montré que pour obtenir un bon rendement et éviter autant que possible la formation de silicium, il faut utiliser des bains dont la composition est voisine de $4Na_2O,5SiO_2$. Voici deux exemples de ces essais :

([1]) K. M. TRESSLER et L. M. DENNIS, *J. Phys. Chem.*, **31**, 1927, p. 1429.
([2]) J. I. HALL et A. E. KOENIG, *Trans. Electrochem. Soc.*, **65**, 1934, p. 215.
([3]) J. L. ANDRIEUX, *Thèse*, Paris Masson, 1929 et *Ann. Chim.*, **12**, 1929, p. 424-507.
([4]) C. G. FINK et V. M. DOKRAS, *J. Electrochem. Soc.*, **95**, 1949, p. 80.

Composition du bain.	Température (°C).	Tension (V).	Intensité (A).	Durée (mn).	Poids métal (g).	Teneur Ge (%).
$(4Li_2O, 5SiO_2) + \frac{3}{2} GeO_2$...	1180	3 à 5	15	45	6,2	98,7
$(4Na_2O, 5SiO_2) + \frac{3}{2} GeO_2$...	1100	3 à 5	15	60	6,8	99,2

Dans la première électrolyse le rendement Faraday est excellent : 82 %, mais le métal contient plus de silicium que celui recueilli dans la seconde avec un rendement de 70 %.

L'oxyde GeO_2 est également soluble dans les phosphates alcalins. Un bain de pyrophosphate de sodium contenant de l'oxyde de germanium nous a donné les résultats suivants :

Composition du bain.	Température (°C).	Tension (V).	Intensité (A).	Durée (mn).	Poids métal (g).	Teneur (Ge %).
$Na_4P_2O_7 + \frac{3}{5} GeO_2$..........	1000	2,7	20	60	2,5	99,4

Le rendement Faraday est faible; le métal, analysé aux rayons X, contient des traces de monophosphure de germanium. L'emploi des phosphates est donc moins intéressant que celui des borates et des silicates.

Aucune étude antérieure ne semble avoir été faite sur l'électrolyse des germanates alcalins.

Alors que l'oxyde GeO_2 fondu conduit très mal le courant, les germanates de sodium préparés par fusion d'un mélange d'oxyde GeO_2 et de carbonate de sodium sont bons conducteurs.

Nous avons électrolysé, à 1100°C, des germanates de sodium fondus de compositions variées. Pour diminuer la viscosité des bains et abaisser leur point de fusion, nous leur avons ajouté un sel halogéné alcalin. L'étude systématique de l'influence de la composition du bain sur le rendement Faraday et sur la pureté du métal recueilli nous a conduits à adopter les conditions opératoires suivantes :

Composition du bain.	Température (°C).	Tension (V).	Intensité (A).	Durée (mn).	Poids métal (g).	Teneur Ge (%).
$\frac{1}{4} (Na_2O, 2GeO_2) + NaF$....	1000	2	20	90	10,4	99,8

On recueille le métal fondu sous forme de globules titrant 99,8%. Le rendement Faraday de 51,2% est satisfaisant étant données les faibles dimensions du creuset.

En somme nous avons montré que le germanium peut être préparé soit par électrolyse de son oxyde GeO_2 dissous dans les borates ou les silicates alcalins, soit par électrolyse des germanates alcalins fondus.

M. **Paul Montel** présente à l'Académie l'*Index generalis*, 1954-1955, dirigé par S. de Montessus de Ballore, dont il a écrit la *Préface*.

Les Ouvrages suivants sont adressés en hommage à l'Académie :

par M. **Joseph Kampé de Fériet** : Société des Sciences, de l'Agriculture et des Arts de Lille. *Exposition de souvenirs organisée à l'occasion du* 80e *Congrès des Sociétés savantes. Lille*, 29 *mai-4 juin* 1955, dont il a écrit la *Préface* ;

par M. **Bertil Lindblad**, une Note intitulée : *Star-Streaming and spiral structure*, extraite de *Stockholms Observatoriums Annaler*.

par M. **Corneille Heymans**, une série de tirages à part de ses travaux de pharmacologie ;

M. **Charles Jacob** offre à l'Académie un fascicule spécial de la Revue : *La Houille Blanche*, intitulé : *Donzère-Mondragon*. On y trouvera de nombreux articles, dont un de M. Albert Caquot et un autre de lui-même, relatifs aussi bien aux recherches préliminaires de tous ordres qu'aux efforts techniques dans l'aménagement d'un tronçon important du fleuve sous la direction de la Compagnie nationale du Rhône.

Les Ouvrages suivants sont présentés :

par M. **Robert Courrier** : *The role of Humoral Agents in Nervous Activity*, by Bruno Minz.

par M. **Charles Jacob** : *Traité de Paléontologie*, publié sous la direction de Jean Piveteau. Secrétaire de rédaction : Colette Dechaseaux. Tome V. *La sortie des eaux, naissance de la tétrapodie, l'exubérance de la vie végétative, la conquête de l'air* ;

par M. **Auguste Chevalier** : *Étude sur les Juglandaceæ. A la recherche d'une conception morphologique de la fleur femelle et du fruit*, par Jean-F. Leroy. Thèse soutenue le 26 novembre 1954.

DÉSIGNATIONS.

MM. **Paul Lebeau** et **Paul Pascal** sont désignés à nouveau pour représenter l'Académie, comme Membres de l'Assemblée plénière, dans la **Commission des recherches scientifiques sur le grisou, les poussières et les explosifs employés dans les mines**.

M. **Gaston Dupouy** est désigné pour représenter l'Académie dans le Comité de patronage de la **Conférence de physique des basses températures**, qui aura lieu à la Sorbonne, du 2 au 8 septembre 1955, dans le cadre des manifestations du **IXe Congrès international du Froid**.

CORRESPONDANCE.

Le Directeur de l'Institut supérieur des Postes et Communications de Rome annonce la création d'un **Prix international des Communications**, de 5 millions de lires, placé sous le vocable de **Christophe Colomb**, qui sera décerné chaque année, à Gênes, et invite l'Académie à lui communiquer les propositions qu'elle jugera bon de faire pour l'attribution de ce Prix.

L'Académie est informée

— de la séance d'ouverture des **Onzièmes Journées vétérinaires d'Alfort**, qui aura lieu le 2 juin 1955;

— de la XXe Session du **Congrès géologique international**, qui se tiendra à Mexico, du 4 au 11 septembre 1956.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° René Audubert. *Les ions en solution*. I. *Équilibres électrochimiques*. II. *Cinétique électrochimique*;

2° Pierre Fleury et Jean-Paul Mathieu. *Physique générale et exprimentale*, d'après le Traité de Jules Lemoine et Auguste Blanc. I. *Mécanique physique*. II. *Chaleur, thermodynamique, états de la matière*. III. *Vibrations mécaniques, acoustique*;

3° *Introduction à l'étude de la couche limite*, par Edmond-A. Brun;

4° *France et Brésil*. Avant-propos de Charles Braibant. (Catalogue de l'Exposition « France et Brésil ». Archives nationales de France, 24 mai-27 juin 1955);

5° Académie Bulgare des Sciences. *Metody Popov*, 1881-1954;

6° Ministerio de Agricultura y Ganaderia de la Nacion (Buenos-Aires). Administracion general de parques nacionales. *Natura*, Tomo I, n° 1;

7° Institut pour la Recherche scientifique en Afrique Centrale. (Bukavu, Congo belge). *Folia scientifica Africae centralis*. Tome I, n° 1.

THÉORIE DES RELATIONS. — *Sur certains opérateurs dans les classes de relations.* Note (*) de M. **Roland Fraïssé**, présentée par M. Gaston Julia.

A partir d'équivalences, dites *parentés*, dont nous rappelons la définition, nous introduisons certains *opérateurs* qui transforment toute relation à m arguments en une relation à m' arguments définie sur le même ensemble. Propriétés de ces opérateurs.

1. Précisons quelques définitions. Une *relation à m arguments* ou *m-relation* de *base* E est pour nous une fonction définie sur E^m et susceptible de prendre deux valeurs, + et —. Pour $m=0$, R sera l'un des systèmes (E, +) ou (E, —); sa valeur (+ ou —) sera notée $|R|$. Étant donnée une partie F de E, nous notons $R|F$ la *restriction* de R à F (relation de base F prenant les mêmes valeurs que R). Un *isomorphisme* φ d'une m-relation R sur une autre, S, est une application biunivoque de la base de R sur celle de S, conservant les valeurs de R et de S. Un isomorphisme d'une restriction de R sur une restriction de S sera dit un *isomorphisme restreint de* R *vers* S (¹). A ces isomorphismes restreints nous adjoindrons un élément $\varphi_\varnothing$ dont « l'ensemble de définition » sera vide; toute application sera un prolongement de $\varphi_\varnothing$; enfin étant données deux m-relations R, S, $\varphi_\varnothing$ sera un isomorphisme restreint de R vers S si l'on a $m \geqq 1$, ou si l'on a $m=0$ avec $|R|=|S|$.

2. Classons comme suit les isomorphismes restreints φ de R vers S définis sur un ensemble fini F. Quel que soit l'entier $p \geqq 0$, φ sera un $\left\{\begin{matrix}0\\p\end{matrix}\right\}$-*isomorphisme*. Supposons obtenus les $\left\{\begin{matrix}n-1\\p'\end{matrix}\right\}$-isomorphismes pour $p' \leqq p$. Si, quels que soient $r \leqq p$ et $\bar{F}$ formé de F augmenté de r éléments, il existe un prolongement $\bar{\varphi}$ de φ à $\bar{F}$ qui est un $\left\{\begin{matrix}n-1\\p-r\end{matrix}\right\}$-isomorphisme, et s'il en est de même en échangeant R et S, alors φ sera un γ-*isomorphisme*, où $\gamma = \left\{\begin{matrix}n\\p\end{matrix}\right\}$.

R et S seront dites γ-parentes (²) lorsque $\varphi_\varnothing$ est un γ-isomorphisme de R vers S. La γ-parenté est une équivalence; nous écrirons $R \overset{\gamma}{\sim} S$ ou $R \underset{p}{\overset{n}{\sim}} S$. Les classes qu'elle définit sur les m-relations (m, γ, fixes) sont en nombre fini.

(*) Séance du 23 mai 1955.

(¹) *Voir* R. de Possel et R. Fraïssé, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 940.

(²) Notion introduite par nous sous une forme plus compliquée (*Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1022). La définition présente se trouve en *loc. cit.* (¹), où le $\left\{\begin{matrix}n\\p\end{matrix}\right\}$-isomorphisme défini sur q éléments est appelé un $\left[\begin{matrix}n\\p+q\end{matrix}\right]$-isomorphisme.

Nous utiliserons les notations évidentes $\gamma' \leqq \gamma$, $\gamma+\gamma'$, $\gamma-\gamma'$. De $R \overset{\gamma}{\sim} S$, on déduit $R \overset{\gamma'}{\sim} S$ pour $\gamma' \leqq \gamma$.

3. Étant donnés deux entiers m, $m' \geqq 0$, si à chaque m-relation R nous associons une m'-relation $\mathfrak{T}(R)$ définie sur la même base, nous dirons que $\mathfrak{T}$ est un *opérateur d'espèce* $(m \to m')$. Il sera dit un γ-*opérateur* lorsque *tout* γ-*isomorphisme d'une m-relation* R *vers* S *est encore un isomorphisme restreint de* $\mathfrak{T}(R)$ *vers* $\mathfrak{T}(S)$.

Par exemple, l'opérateur identique, ou celui qui, à toute m-relation R, associe la m-relation prenant toujours la valeur opposée à celle de R, sont, pour tout p, des $\left\{\begin{matrix}0\\p\end{matrix}\right\}$-opérateurs. Associons, à toute m-relation R de base E, les relations $S(x_1, \ldots, x_{m-1})$ égale à $+$ lorsque $R(x_1, \ldots, x_{m-1}, y) = +$ pour tout y de E, et $T(x_1, \ldots, x_{m-1})$ égale à $+$ lorsque $R(x_1, \ldots, x_{m-1}, y) = +$ pour un y au moins de E. Posons $S = \mathcal{A}_m(R)$ et $T = \mathcal{E}_m(R)$: $\mathcal{A}_m$ et $\mathcal{E}_m$ sont des $\left\{\begin{matrix}1\\1\end{matrix}\right\}$-opérateurs. Le produit $\mathcal{A}_m^r = \mathcal{A}_m \mathcal{A}_{m-1} \ldots \mathcal{A}_{m-r+1}$ (au sens du produit de transformations) est un $\left\{\begin{matrix}1\\r\end{matrix}\right\}$-opérateur; il en est de même de $\mathcal{E}_m^r = \mathcal{E}_m \ldots \mathcal{E}_{m-r+1}$.

On démontre les énoncés suivants :

1° *Étant donnés* m, m', γ, *les* γ-*opérateurs d'espèce* $(m \to m')$ *sont en nombre fini;*

2° *Un* γ-*opérateur est encore un* $\bar{\gamma}$-*opérateur pour* $\bar{\gamma} \geqq \gamma$;

3° Appelons *degré* d'un opérateur $\mathfrak{T}$ le plus petit n pour lequel il existe un p tel que $\mathfrak{T}$ soit un $\left\{\begin{matrix}n\\p\end{matrix}\right\}$-opérateur. Alors *pour tout* n, *il existe un opérateur de degré* n.

4° *Si* $\mathfrak{T}$ *est un* γ-*opérateur et* φ *un* $\bar{\gamma}$-*isomorphisme de* R *vers* S (avec $\bar{\gamma} \geqq \gamma$), *alors* φ *est un* $(\bar{\gamma}-\gamma)$-*isomorphisme de* $\mathfrak{T}(R)$ *vers* $\mathfrak{T}(S)$.

En particulier *si l'on a* $R \overset{\bar{\gamma}}{\sim} S$, *on en déduit* $\mathfrak{T}(R) \overset{\bar{\gamma}-\gamma}{\sim} \mathfrak{T}(S)$.

5° *Si* $\mathfrak{T}$ *est un* γ-*opérateur d'espèce* $(m \to m')$ *et* $\mathfrak{T}'$ *un* γ'-*opérateur d'espèce* $(m' \to m'')$, *alors le produit* $\mathfrak{T}'\mathfrak{T}$ *est un* $(\gamma+\gamma')$-*opérateur d'espèce* $(m \to m'')$.

6° *Un opérateur* $\mathfrak{T}$ *d'espèce* $(m \to 0)$ *est un* γ-*opérateur si, et seulement si la classe des m-relations* R *telles que* $|\mathfrak{T}(R)| = +$ *est une réunion (finie) de classes définies par* $\overset{\gamma}{\sim}$.

Il s'ensuit que *l'on a* $R \overset{\gamma}{\sim} S$ *si, et seulement si* $|\mathfrak{T}(R)| = |\mathfrak{T}(S)|$ *pour tout* γ-*opérateur* $\mathfrak{T}$ *d'espèce* $(m \to 0)$.

Nous donnerons bientôt des applications de ces opérateurs.

THÉORIE DES NOMBRES. — *Sur les points limites d'un ensemble remarquable d'entiers algébriques imaginaires.* Note de Mlle **Monique Doubrère**, présentée par M. Paul Montel.

Désignons par S_1 l'ensemble des entiers algébriques θ dont tous les conjugués dans le plan complexe, à l'exception de θ seul, sont intérieurs au cercle-unité; par S''_2 l'ensemble des entiers algébriques *imaginaires* θ, dont le conjugué $\bar{\theta}$ se trouve, ainsi que θ, hors du cercle-unité, alors que tous les autres conjugués sont intérieurs.

John B. Kelly (1) a montré que les points limites de S''_2 appartiennent à S''_2 s'ils sont imaginaires, à S_1 s'ils sont réels.

Soit $Q(z)$ le polynome irréductible à coefficients entiers ayant pour zéro $1/\theta$ et tel que $Q(0)=1$. Nous allons établir la proposition suivante :

Théorème. — *Pour qu'un nombre θ de S''_2 ou de S_1 soit point limite de l'ensemble S''_2, il faut et il suffit qu'il existe un polynome $A(z)$ à coefficients entiers tel que sur $|z|=1$, on ait l'inégalité :*

$$|A(z)|\leqq|Q(z)| \quad \textit{si } \theta \textit{ appartient à } S''_2,$$
$$|A(z)|\leqq Q^2(z) \quad \textit{si } \theta \textit{ appartient à } S_1,$$

l'égalité n'étant vérifiée qu'en un nombre fini de points.

Avant de donner la démonstration de ce théorème, rappelons que tout point limite de l'ensemble S_1 est un point de S_1 caractérisé par l'existence d'un polynome $A_1(z)$ à coefficients entiers tel que sur $|z|=1$, on ait l'inégalité $|A_1(z)|\leqq|Q(z)|$, l'égalité n'étant vérifiée qu'en un nombre fini de points. En prenant $A(z)\equiv A_1^2(z)$, le théorème montre que *tout point limite de* S_1 *est point limite de* S''_2.

La démonstration du théorème est inspirée de l'étude des points limites de S_1 faite par J. Dufresnoy et Ch. Pisot (2).

A tout nombre θ de S''_2 on peut associer au moins une fraction rationnelle $A(z)/Q(z)$, où $Q(z)$ est le polynome déjà défini, et $A(z)$ un polynome à coefficients entiers rationnels, non divisible par $Q(z)$, vérifiant $A(0)\geqq 1$ et tel que $|A(z)|\leqq|Q(z)|$ sur $|z|=1$; le polynome aux zéros inverses de ceux de $Q(z)$ satisfait aux conditions imposées à $A(z)$, sauf pour certains nombres du quatrième degré.

Dans $|z|\leqq 1$, la fraction rationnelle $A(z)/Q(z)$ a deux pôles imaginaires conjugués $1/\theta$ et $1/\bar{\theta}$. Dans $|z|<1/|\theta|$, elle peut donc être développée en série

(1) *Amer. J. Math.*, 72, 1950, p. 565-572.

(2) *Ann. Sc. Éc. Norm. Sup.* (3), 70, 1953, p. 107-114; *Bull. Sc. Math.*, 77, 1953, p. 129-136.

de puissances

$$(1)\qquad \frac{A(z)}{Q(z)}=\sum_{n=0}^{\infty} u_n z^n,$$

où les u_n sont des entiers; dans $|z|\leqq 1$, elle peut être développée sous la forme

$$(2)\qquad \frac{A(z)}{Q(z)}=\frac{\lambda}{1-\theta z}+\frac{\bar\lambda}{1-\bar\theta z}+\sum_{n=0}^{\infty}\varepsilon_n z^n=\frac{a-bz}{1-(\theta+\bar\theta)z+\theta\bar\theta z^2}+\sum_{n=0}^{\infty}\varepsilon_n z^n.$$

Des relations (1) et (2), on déduit

$$(3)\qquad u_n=\lambda\theta^n+\bar\lambda\,\bar\theta^n+\varepsilon_n.$$

D'après (1), la valeur moyenne de $|(1-\theta z)(1-\bar\theta z)A(z)/Q(z)|^2$ sur $|z|=1$ est

$$(4)\qquad u_0^2+[u_1-(\theta+\bar\theta)u_0]^2+\sum_{n=2}^{\infty}[u_n-(\theta+\bar\theta)u_{n-1}+\theta\bar\theta\,u_{n-2}]^2\leqq 1+(\theta+\bar\theta)^2+\theta^2\bar\theta^2;$$

d'après (2), la valeur moyenne de $|A(z)/Q(z)|^2$ sur $|z|=1$ est

$$(5)\qquad \frac{\lambda^2}{\theta^2-1}+\frac{\bar\lambda^2}{\bar\theta^2-1}+\frac{2\lambda\bar\lambda}{\theta\bar\theta-1}+\sum_{n=0}^{\infty}\varepsilon_n^2\leqq 1.$$

D'autre part, on a

$$(6)\qquad \frac{\lambda^2}{\theta^2-1}+\frac{\bar\lambda^2}{\bar\theta^2-1}+\frac{2\lambda\bar\lambda}{\theta\bar\theta-1}=\sum_{n=1}^{\infty}\left(\frac{\lambda}{\theta^n}+\frac{\bar\lambda}{\bar\theta^n}\right)^2=\sum_{n=1}^{\infty}\frac{a\theta\bar\theta(\theta^{n-1}-\bar\theta^{n-1})-b(\theta^n-\bar\theta^n)^2}{(\theta-\bar\theta)^2(\theta\bar\theta)^{2n}}.$$

De (5) et (6), on déduit

$$(7)\qquad |b|\leqq\theta\bar\theta \qquad \text{et} \qquad |a|\leqq|\theta+\bar\theta|+\theta\bar\theta.$$

Soit une suite de nombres θ_μ de S_2'' tendant vers un nombre θ. D'après (7), l'ensemble des nombres a_μ et b_μ qui leur sont associés, est borné; on peut donc toujours supposer, quitte à en extraire une suite partielle, que les a_μ et b_μ tendent respectivement vers a et b, non simultanément nuls d'après (3), (4) et (5). De la suite $A_\mu(z)/Q_\mu(z)$, on peut extraire une suite partielle qui tend vers une fonction limite $R(z)$; on démontre que $|R(z)|\leqq 1$ sur $|z|=1$, que $R(z)$ est une fraction rationnelle, et que

$$R(z)=\frac{a-bz}{1-(\theta+\bar\theta)z+\theta\bar\theta z^2}+\sum_{n=0}^{\infty}\varepsilon_n z^n \qquad \text{dans } |z|<1.$$

$R(z)$ présente les pôles simples $1/\theta$ et $1/\bar\theta$ si θ appartient à S_2''; le pôle simple ou double $1/\theta$ si θ appartient à S_1. Lorsque $1/\theta$ est pôle simple, on a $R(z)\equiv A(z)/Q(z)$; sinon $R(z)\equiv A(z)/Q^2(z)$.

En comparant les valeurs moyennes τ et τ_μ, sur $|z|=1$, de $|R(z)|^2$ et

de $|A_\mu(z)/Q_\mu(z)|^2$, on trouve

$$\tau \leqq \lim_{\mu\to\infty} \tau_\mu - \frac{1}{|\theta|^s} \leqq 1 - \frac{1}{|\theta|^s},$$

ce qui entraîne la partie directe du théorème.

Réciproquement, une suite de nombres θ_μ de S''_2 tendant vers θ de S''_2 s'obtiendra par les zéros intérieurs au cercle unité de $Q(z) \pm z^\mu A(z)$. Si θ appartient à S_1, on considèrera les zéros de $Q^2(z) \pm z^\mu A(z)$ avec un choix convenable du signe + ou —; en prenant le signe contraire, on obtiendrait un couple de nombres réels tendant vers θ.

ÉQUATIONS DIFFÉRENTIELLES. — *Représentation de certaines intégrales d'équations différentielles.* Note (*) de M. **Georges Brillouet**, présentée par M. Henri Villat.

Représentation par des intégrales analogues à celles de Laplace d'intégrales particulières d'équations différentielles linéaires à coefficients constants dont le second membre est de la forme $1/z^\lambda$. Raccord avec la méthode de variation des constantes lorsque λ est un entier positif. Application au problème des ondes liquides de gravité abordant une plage de pente uniforme.

1. Considérons l'équation différentielle linéaire à coefficients constants non homogènes

$$\prod_{j=1}^{q}\left(\frac{d}{dz} - \rho_j\right) f(z) = E(z), \tag{1}$$

où les ρ_j sont les constantes quelconques. Posons $P(\zeta) \equiv \prod_{j=1}^{q}(\zeta - \rho_j)$.

2. Si $E(z) \equiv 1/z^n$ (n entier positif), une intégrale particulière de (1) peut être représentée par

$$f(z) = \frac{(-1)^{n-1}}{(n-1)!}\int_{P} e^{z\zeta}\frac{\zeta^{n-1}}{P(\zeta)}\,d\zeta, \tag{2}$$

formule dans laquelle P désigne un chemin du plan complexe ζ, partant de l'infini dans le demi-plan $\mathcal{R}(z\zeta) < 0$ et aboutissant à l'origine sans passer par aucun des points ρ_j.

3. Si $E(z) \equiv 1/z^\lambda$ ($\lambda \neq$ entier positif), la formule de Hankel montre qu'une intégrale particulière de (1) est

$$f(z) = \frac{\Gamma(1-\lambda)}{2i\pi}\int_{\mathfrak{C}} e^{z\zeta}\frac{\zeta^{\lambda-1}}{P(\zeta)}\,d\zeta. \tag{3}$$

Ici, le plan complexe ζ est entaillé suivant la demi-droite d'argument :

(*) Séance du 23 mai 1955.

$\pi - \operatorname{Arg} z$; dans ce plan, $\mathfrak{P}$ est un chemin qui part de l'infini dans le demi-plan $\mathcal{R}(z\zeta) < 0$ et qui revient à l'infini dans ce même demi-plan, après avoir tourné autour de l'origine dans le sens direct, sans traverser la coupure et sans passer par les points ρ_j.

4. Si l'on applique (3) dans le cas : $\lambda = -n$ (n entier $\geqq 0$), on met l'intégrale polynome, qu'admet alors l'équation (1), sous la forme condensée

$$f(z) = n\,!\ \underset{\zeta=0}{\text{Résidu}}\, \frac{e^{z\zeta}}{\zeta^{n+1}P(\zeta)}. \tag{4}$$

5. Les résultats précédents rentrent dans le cadre des méthodes qui ont pour objet la représentation des intégrales d'équations différentielles par des intégrales, le noyau étant ici celui de Laplace [1].

6. Dans le cas où $E(z) = 1/z^n$ (n entier positif), on peut rattacher la formule (2) à la méthode de variation des constantes, lorsque les ρ_j sont distincts. Cette méthode fournit une intégrale de (1) sous la forme

$$f(z) = \sum_{j=1}^{q} \frac{(-\rho_j)^{n-1}}{\sigma_j} e^{\rho_j z} \int_{\Gamma_j} \frac{e^t}{t^n}\, dt, \tag{5}$$

où $1/\sigma_j =$ Résidu $1/P(\zeta)$; Γ_j est un chemin du plan t partant de l'infini dans le demi-plan $\mathcal{R}t < 0$ et aboutissant au point $-\rho_j z$ sans passer par l'origine.

Si l'on pose $t + \rho_j z = \tau$, Γ_j devient Γ'_j, et grâce à la relation

$$\frac{(-1)^n n\,!}{(\tau - a)^{n+1}} = \frac{d^n}{d\tau^n}\left[\frac{\left(\frac{\tau}{a}\right)^n}{\tau - a}\right] \qquad (a, \text{ constante quelconque}),$$

on obtient

$$f(z) = \frac{(-1)^{n-1}}{(n-1)\,!\, z^{n-1}} \sum_{j=1}^{q} \frac{1}{\sigma_j} \int_{\Gamma'_j} e^{\tau} \frac{\tau^{n-1}}{\tau - \rho_j z}\, d\tau.$$

Si l'on pose maintenant $\tau = z\zeta$, Γ'_j devient Γ''_j; si, en outre, le chemin P défini au paragraphe 2 *se comporte autour de chaque* e_j (au point de vue sens de rotation et nombre de tours) *de la même manière que le chemin* Γ_j *correspondant se comporte autour de l'origine du plan* t, nous pourrons remplacer Γ''_j par P, et sommer en j sous le signe somme d'où l'on déduit la formule (2).

7. Dans le problème des ondes liquides de gravité abordant une plage faisant avec l'horizon l'angle : $\alpha = \pi/2q$ ou $\alpha = p\pi/2q$, on sait [2] que la méthode de

---

[1] *Cf.* Ince, *Ordinary diff. equations*, chap. XVIII, où la méthode n'est appliquée qu'aux équations linéaires homogènes; *cf.* aussi Kamke, *Diff. gl. Lösungsmethoden und Lösungen*, § 19.1, où une méthode générale est indiquée pour les équations non homogènes. Le calcul symbolique (transformée de Laplace au sens restreint) donne des résultats analogues à ceux obtenus ici, mais d'une application moins générale.

[2] *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 1189 et 1310.

Stoker et Lewy ramène la recherche du potentiel complexe $f(z)$ à l'intégration d'une équation de la forme (1) avec $E(z) = 1/z^\lambda$ (λ convenable). Pour résoudre cette équation, Stoker et Lewy ([3]) emploient la méthode de la variation des constantes; Friedrichs et Isaacson ([3]) donnent pour $f(z)$ des formules qu'on peut obtenir en résolvant (1) par la méthode exposée ci-dessus. Les calculs du paragraphe 6 permettent de passer directement des formules de Stoker à celles de Friedrichs.

Ces mêmes calculs donnent en outre une méthode de démonstration des identités obtenues en égalant les expressions (2) et (5) de $f(z)$.

8. Si l'on cherche à généraliser la méthode précédente à un second membre $E(z)$ quelconque, on est amené à résoudre dans le plan complexe, l'équation intégrale de 1re espèce :

$$\int_P e^{z\zeta} g(\zeta)\, d\zeta = E(z),$$

$E(z)$ étant donné, les inconnues étant $g(\zeta)$ et le chemin P.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur la réduction de certains problèmes fondamentaux de la mécanique statistique à des problèmes classiques du calcul des probabilités*. Note (*) de MM. **André Blanc-Lapierre** et **Albert Tortrat**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. La réduction de divers grands problèmes de Mécanique statistique à des questions classiques du Calcul des probabilités a été étudiée, en particulier, par M. S. Bartlett puis A. Blanc-Lapierre ([1]) qui, partant du formalisme de R. H. Fowler ([2]), emploient des fonctions caractéristiques (f. c.) et par A. I. Khintchine ([3]) qui raisonne sur des densités de probabilités (d. p.). Nous voulons dégager quelques idées générales qui, bien que plus ou moins présentes dans des travaux antérieurs, n'ont probablement pas été assez mises en relief.

2. Problèmes généraux. — 1° *Problème* I. — Soient N systèmes S_j non nécessairement identiques et peu couplés (énergie totale E = somme des énergies E_j). On impose $E = E_0$; on recherche les propriétés statistiques d'une composante S_1.

([3]) *Voir* ([2]) pour les références.

(*) Séance du 23 mai 1955.

([1]) M. S. Bartlett, *J. London Math. Soc.*, 13, 1938, p. 62 et *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 33, 1937, p. 390; A. Blanc-Lapierre, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1635. *Voir* aussi le *Symposium on stochastic processes* (*J. Royal Stat. Soc.*, série B, 11, n° 2, 1949).

([2]) *Statistical Mechanics*, Cambridge University Press (2e éd.), p. 1936.

([3]) *Mathematical fundations of statistical Mechanics* (traduit par Gamow), Dover Publications, New York, 1949.

2° *Problème* II. — Les N systèmes sont identiques, chacun peut occuper l'un des états quantiques σ_j d'énergie ε_j; on étudie les nombres N_j de systèmes occupant respectivement ces états, pour N et E fixés; plus précisément, on s'intéresse à N_1.

3. INTRODUCTION DE PROBABILITÉS *a priori*. — 1° *Problème* I. — Les propriétés de l'espace des phases Γ de S conduisent à une loi $\mathfrak{L}(E_0)$ pour la probabilité de présence du point figuratif M sur la surface $E = E_0$. Cherchons à définir dans Γ (et dans les Γ_j des S_j) une *loi de probabilité a priori* Π telle que $\mathfrak{L}(E_0)$ soit la loi conditionnelle associée, pour $E = E_0$. Compte tenu de la loi de composition des volumes des Γ_j et de $E = \Sigma E_j$, on est naturellement conduit à choisir Π de façon que, *a priori*, les composantes M_j (M_j, point représentatif de S_j dans Γ_j) soient indépendantes : il faut et il suffit que, dans Γ_j, on adopte comme d. p. de présence $f(M_j) = (\exp[-\alpha E_j])\, dV_j/\Phi_j(\alpha)$ [$\Phi_j(\alpha)$ facteur de normalisation et α paramètre réel simplement astreint à permettre la normalisation] [*cf.* (3), chap. IV, p. 16 et 17].

2° *Problème* II. — Les états de S compatibles avec $E_0 = \Sigma E_j = \Sigma N_j \varepsilon_j$ et $N = \Sigma N_j$ sont équiprobables (4); d'où une loi de probabilité $\mathfrak{L}(E_0, N)$ sur leur ensemble. Comme plus haut, on introduit une *loi a priori* Π, avec états σ_j indépendants, la probabilité de $N_j = k$ étant $p_{j,k} = (\exp[-\alpha E_j - \beta k])\, \mu_{j,k}/\Phi_j(\beta, \alpha)$, où $\mu_{j,k}$ est le « poids » correspondant ($\mu_{j,k} = 1/k!$ en statistique classique et $\mu_{j,k} = 1$ pour toutes les valeurs possibles de k en statistiques de Bose-Einstein ou Fermi-Dirac), $\Phi_j(\beta, \alpha)$ est un facteur de normalisation.

4. LOIS *a priori*. — Les f. c. $\varphi_j[u, \alpha]$ et $\varphi_j[u, v; \beta, \alpha]$ de E_j(I) ou de N_j et E_j(II) sont respectivement $\Phi_j[\alpha - iu]/\Phi_j[\alpha]$ et $\Phi_j[\beta - iu, \alpha - iv]/\Phi_j[\beta, \alpha]$. On peut toujours, et d'une seule façon, choisir α (ou α et β) pour que E (ou N et E) ait une espérance mathématique de valeur donnée [*cf.* (2) ou (3)].

5. PROBLÈME DE BASE. — Il faut déduire la loi conditionnelle de S_1 (ou σ_1), des lois *a priori* Π_j.

1° PROBLÈME I. — *a. Utilisation des d. p.* — On a (3)

$$f_1(E_0/M_1) = f_1[M_1]\frac{g'[E_0 - E_1(M_1)]}{g(E_0)} \tag{5.1}$$

[$f_1(M_1/E_0)$, d. p. conditionnelle de présence de M_1 dans Γ_1 si $E = E_0$; g', d. p. *a priori* de $E' = E - E_1$; g : d. p. *a priori* de E].

b. Utilisation des f. c. (1). — La f. c. conditionnelle relative à M_1 est

$$\varphi[\vec{u}_1/E_0] = \frac{\int e^{-iuE_0}\psi[\vec{u}_1, u]\, du}{\int e^{-iuE_0}\psi[0, u]\, du}, \tag{5.2}$$

(4) F. PERRIN, *Mécanique statistique quantique*, Gauthier-Villars, Paris, 1939.

avec

$$\psi = \psi_1[\vec{u}_1, u; \alpha]\prod_{j=2}^{N}\varphi_j[u; \alpha], \tag{5.3}$$

ψ_1 étant la f. c. associée à la loi *a priori* de $(\vec{M}_1, E_1)$.

2° Problème II. — La f. c. conditionnelle relative à N_1 est ([1]).

$$\varphi[u_1/E_0, N] = \frac{F[u_1; \beta, \alpha]}{F[o; \beta, \alpha]}; \tag{5.4}$$

avec

$$F[u_1; \beta, \alpha] = \int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi}\varphi_1[u_1+u, v; \beta, \alpha]\prod_{j=2}^{\infty}\varphi_j[u, v; \beta, \alpha]e^{-i(uN+vE_0)}\,du\,dv.$$

6. Problème asymptotique. — On cherche la limite de (5.1), (5.2) et (5.4) lorsque S s'étend indéfiniment en conservant ses propriétés « intensives » [*Cf.* ([2]), p. 34]. Il faut préciser les conditions physiques de cette croissance. *Dans le problème* I, cela peut conduire à supposer que, lorsque $N\to\infty$, $(1/N)\sum_{j=1}^{N} d^k \operatorname{Log}\Phi_j(\alpha)/d\alpha^k$ tend vers une limite pour $K = 0, 1, 2$. On exploite ensuite la tendance vers la loi de Gauss dans l'addition des variables aléatoires indépendantes; sur la forme (5.1), c'est exactement la méthode de Khintchine ([3]). Sur (5.2), c'est un calcul de fonction caractéristique parent de la méthode du col utilisée par Fowler. *Pour le problème* II, on peut supposer que, N et E_0 restent proportionnels, les φ_j étant élevés à une puissance proportionnelle à N. Dans tous les cas : *la loi liée cherchée s'identifie à la loi* a priori *correspondante si l'on a choisi* α (*ou* α *et* β) *de façon que l'espérance mathématique* a priori $\bar{E}$ (*ou* $\bar{E}$ *et* $\bar{N}$) *ait la valeur imposée* E_0 (*ou* E_0 *et* N).

N. B. — Les deux problèmes considérés ici sont des problèmes de « petites composantes ». Les méthodes indiquées s'appliquent aussi aux problèmes de « grandes composantes ».

MÉCANIQUE. — *Sur les symétries des propriétés physiques. Application à la Mécanique, à la Cristallographie et à la Géophysique.* Note (*) de M. **Matthias Matschinski**, transmise par M. René Thiry.

Le problème de la classification des symétries des propriétés physiques auxquelles correspondent des tenseurs d'ordre élevé (4e, 6e, etc.) a déjà été l'objet de nombreuses études. Pour les propriétés élastiques on en trouvera un exposé chez M. Voigt([1]). M. Brillouin ([2]) a remarqué l'apparition de symétries en Plasticité. Un large point de vue a été adopté par M. Choubnikoff ([3]). La présente Note se propose d'étendre ces études.

(*) Séance du 23 mai 1955.

([1]) *Compendium der theoretischen Physik.* Band I u. II, 1895.

([2]) *Ann. de phys.*, 13, 1920, p. 75; 3, 1925, p. 129.

([3]) A. Choubnikoff, *Symétrie* (*Acad. des Sci. d'U. R. S. S.*, 1936 et 1949).

1. La classification des symétries des propriétés physiques dépasse essentiellement la cristallographie classique (Ccl), dont les classes représentent les symétries des propriétés scalaires (Ccl géométrique) ou vectorielles (Ccl optique). D'un autre point de vue, on peut traiter les systèmes de la Ccl comme symétries *des états*, tandis qu'ici il s'agit des symétries *des propriétés matérielles*. Les propriétés mécaniques exprimant les limites d'un état (de rupture, de plasticité, etc.) appartiennent naturellement aux mêmes classements que les propriétés des états et n'exigent évidemment pas de recherches spéciales. Au contraire, les propriétés physiques agissant *dans* le domaine d'un état introduisent nécessairement des tenseurs d'ordre plus élevé que les tenseurs des états. En Élasticité les tenseurs d'état sont du deuxième ordre : X_{ij}, tensions ; x_{ij}, déformations. En Élasticité linéaire les tenseurs de propriétés sont du quatrième ordre. En Élasticité non linéaire, l'auteur a établi [en 1931 et 1953 ([4])] les symétries des tenseurs du sixième ordre caractérisant l'approximation suivante, et l'on pourrait aller plus loin dans ce sens.

2. Cependant une généralisation dans un autre sens est beaucoup plus importante. On peut se demander si les systèmes des symétries de la Ccl, qui sont exhaustifs dans les limites posées par cette science, le sont également dans un domaine plus vaste ? Il semble que ce soit *Weissenberg* ([5]) qui ait posé le premier cette question. D'après ses travaux, la réponse est certainement négative. Il a donné aussi une classification ([5]) dépassant celle de la Ccl. On peut établir toute classification de plusieurs manières, à condition qu'elle épuise l'ensemble des phénomènes du domaine considéré. L'auteur a donné dans ([6]) une telle classification pour le domaine de la Ccl et de la Cristallographie curviligne (Ccu). Cette extension n'est d'ailleurs pas purement formelle ; dans la Note ([7]) on trouvera une liste assez longue d'espèces naturelles et artificielles appartenant à la Ccu. En plus du cas de l'isotropie, cette classification ([6]) contient les systèmes de la Ccl (correspondant aux groupes d'ordre fini) et quatre systèmes de la Ccu (correspondant aux groupes d'ordre infini) ; nous donnons ici seulement les derniers :

I. Monoédrique........................ $(C; 2\infty, 0; 2\infty, 0).(N; 2\infty, 0; 2\infty, 0)$.
II. Helicoïdal........................ $(C; 2\infty, 0; 1,0).(N; 2\infty, 0; 0,0).(C; 2\infty, 0; 0,0)$.
III. Diédrique :
IIIa : infinité d'axes longitudinaux.... $(C; \infty, \infty; \infty, \infty).(N; \infty, 0; \infty, 0)$.
IIIb : un seul axe longitudinal........ $(C; \infty, 1; \infty, 1).(N; 1, 0; \infty, 0)$.
IV. Biclinique :
IVa : infinité d'axes longitudinaux.... $(C; \infty, \infty; 0,0).(N; \infty, 0; 0,0).(C; \infty, 0; 0,1)$.
IVb : un seul axe longitudinal........ $(C; \infty, 1; 0,0).(N; 1,0; 0,0).(C; 1, 0; 0,1)$.

([4]) M. Matschinski, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 365.
([5]) K. Weissenberg, *Strukturtheorie, etc., H. phys. techn. Mech., F. Auerbach*, 1931.
([6]) M. Matschinski, *Experientia*, 1952, p. 165 ; *B. S. Fr. Min. Crist.*, 1952, p. 161.
([7]) M. Matschinski, *Cahiers Géol. de Thoiry*, Nr. 16, 1953, p. 140.

(C ou N caractérise la présence ou l'absence d'un centre de symétrie; le premier couple de chiffres, les nombres d'axes de symétrie; le deuxième, les nombres de plans de symétrie). Soulignons que le tableau donné a été élargi par addition des sous-systèmes III*a* et IV*a*, parce qu'ici nous considérons le cas général, tandis que dans (6) nous avons traité spécialement les groupements.

3. Nous nous proposons maintenant d'étudier les symétries des tenseurs du 4e ordre dans le cas de l'élasticité linéaire du point de vue le plus général. On procède comme habituellement en introduisant une fonction symétrique Φ de x_{ij} déterminée par la condition $X_{ij} = \partial\Phi/\partial x_{ij}$. Représentons le tenseur des propriétés mécaniques A_{klmn} simplement par A_{ij} à l'aide du schéma habituel (1), (4). On obtient ainsi :

Système I, II *et* IV*a* (æolotropie généralisée).

A_{11},	A_{12},	A_{13},	A_{14},	A_{14},	0
	A_{11},	A_{13},	A_{14},	A_{14},	0
		A_{33},	A_{34},	A_{34},	0
			A_{44},	0,	0
(7 constantes)				A_{44},	0
					$(A_{11}-A_{12}) : 2$

Système III *a* (æolotropie de Rudzki).

A_{11},	A_{12},	A_{13},	0,	0,	0
	A_{11},	A_{13},	0,	0,	0
		A_{33},	0,	0,	0
			A_{44},	0,	0
(5 constantes)				A_{44},	0
					$(A_{11}-A_{12}) : 2$

Système III *b*.

A_{11},	A_{12},	A_{13},	A_{14},	0,	0
	A_{22},	A_{23},	A_{24},	0,	0
		A_{33},	A_{34},	0,	0
			A_{44},	0,	0
(13 constantes)				A_{55},	A_{56}
					A_{66}

Système IV *b*.

A_{11},	A_{12},	A_{13},	A_{14},	A_{15},	A_{16}
	A_{22},	A_{23},	A_{24},	A_{25},	A_{26}
		A_{33},	A_{34},	A_{35},	A_{36}
			A_{44},	A_{45},	A_{46}
(21 constantes)				A_{55},	A_{56}
					A_{66}

Les tableaux III*b* et IV*b* coïncident formellement avec ceux des systèmes monoclinique et triclinique de la Ccl (ayant toutefois un autre sens mécanique et physique). Les propriétés mécaniques correspondant au tableau III*a* coïncident formellement avec l'æolotropie établie par *Rudzki* (8) pour un domaine de phénomènes assez restreint (ondes sismiques), tandis qu'ici ce système est envisagé du sens le plus large. Enfin les symétries des propriétés mécaniques correspondant aux systèmes I, II et IV*a* représentent une æolotropie généralisée qui semble mentionnée ici pour la première fois. De plus, et c'est le plus important, l'ensemble des tableaux donnés (avec les systèmes habituels) est *complet*.

4. On peut concevoir de nombreuses applications. En dehors de celles concernant la Géologie et l'Astronomie (météorites) mentionnées dans (9) et la Ccu (6), indiquons ici les applications aux problèmes de la Géotechnique. Dans ce dernier domaine le cas le plus important est celui de la solidification

(8) M. Rudzki, *Cracovie Acad. Bull.*, Série A, 1911; *ibid.* 1899.

(9) M. Matschinski, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 97.

des sols. Si cette solidification s'effectue électriquement, l'état qui s'établit en chaque point du sol correspond à ceux de la Ccu. Pour l'étude des propriétés mécaniques d'un tel sol l'introduction des symétries ici envisagées est indispensable. La représentation par le système III*a* en donnera la première approximation, pour les recherches plus exactes on introduira IV*a* ou même III*b* et IV*b*.

HYDRAULIQUE. — *Étude par analogie électrique des cheminées d'équilibre à section constante et à étranglement.* Note (*) de M. **Jean Gruat**, transmise par M. Léopold Escande.

Étude générale d'une cheminée d'équilibre à section constante et à étranglement et comparaison des résultats obtenus avec ceux que donne la théorie.

Dans une Note récente, nous avons exposé le principe d'un appareil d'analogie électrique permettant d'étudier les oscillations de l'eau dans une cheminée d'équilibre et nous avons comparé les résultats obtenus à l'aide de cet appareil avec ceux que donnent la théorie et l'expérience dans le cas des cheminées ordinaires à section constante.

Dans une nouvelle série d'expériences, nous avons entrepris l'étude par analogie des cheminées d'équilibre à étranglement, aussi bien au point de vue des oscillations du plan d'eau, qu'en ce qui concerne les surpressions, ou dépressions prenant naissance sous l'étranglement.

La présente Note résume les principaux résultats obtenus, en considérant des manœuvres de fermeture ou d'ouverture instantanées, totales ou partielles, et les compare avec ceux que donne la construction graphique de MM. Galame et Gaden.

Dans ces expériences, nous avons repris l'étude de trois installations de caractéristiques nettement différentes :

I. La cheminée d'équilibre de l'usine d'Artigues.

II. Un modèle réduit à grande échelle réalisé par M. Escande dans les Laboratoires de l'École Nationale Supérieure d'Électrotechnique et d'Hydraulique de Toulouse.

III. Un modèle réduit à petite échelle également étudié par M. Escande.

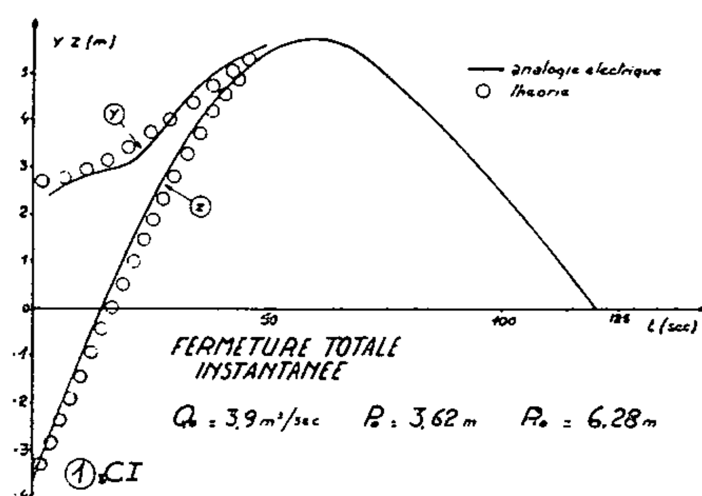
Les caractéristiques de ces trois installations sont données par le tableau suivant :

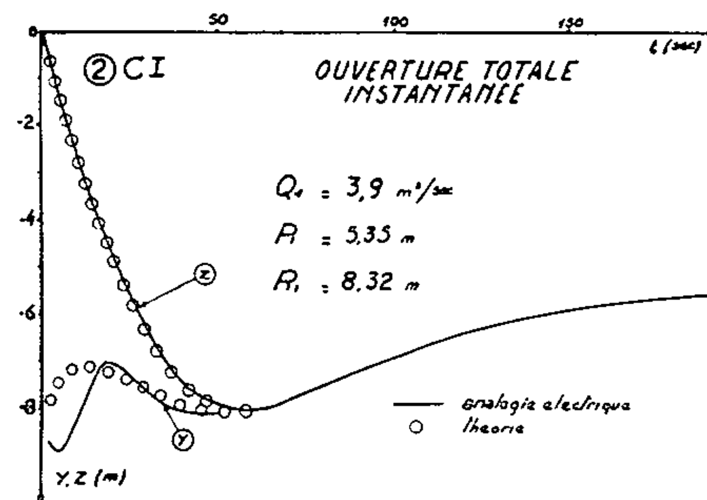
	C_{I}.	C_{II}.	C_{III}.
L(m)	2 064,20	28,70	5,74
f(m²)	2,365	0,07068	0,00283
F (m²)	12,56	0,7854	0,03145

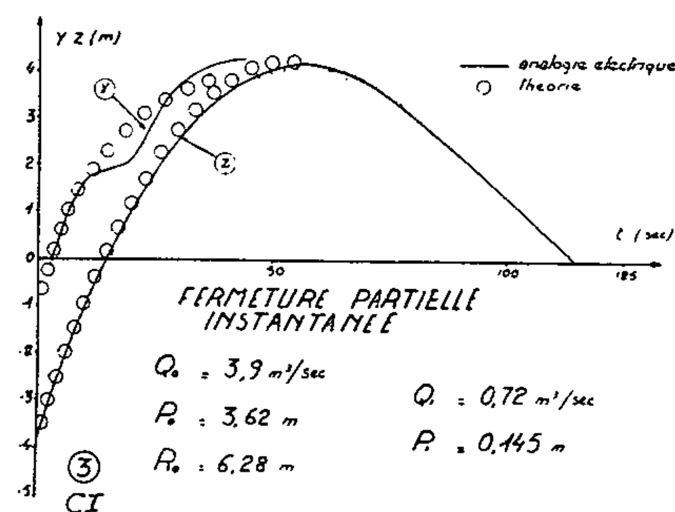
L, f désignant la longueur et la section du canal d'amenée; F la section horizontale de la cheminée d'équilibre.

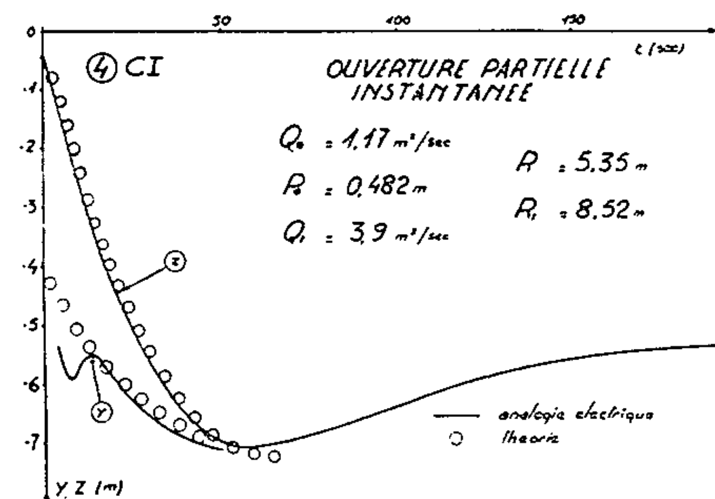
(*) Séance du 23 mai 1955.

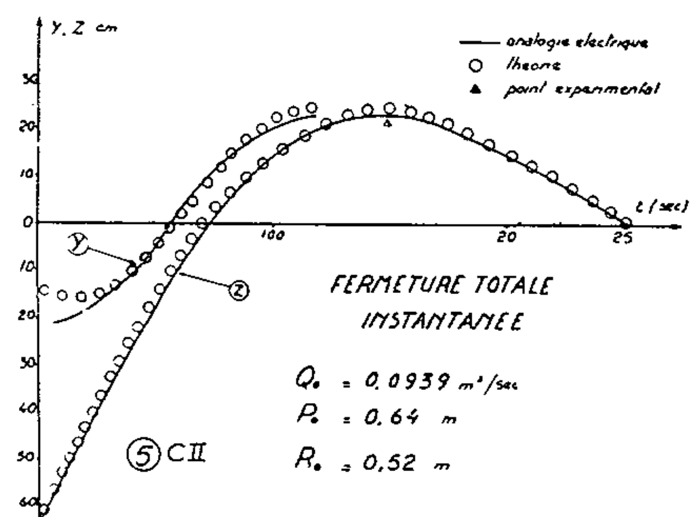
Les figures 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 et 8 permettent de juger du bon degré de concordance entre les courbes obtenues par analogie et les courbes théoriques aussi bien en ce qui concerne la surélévation Z du plan d'eau, que la surpression Y sous l'étranglement.

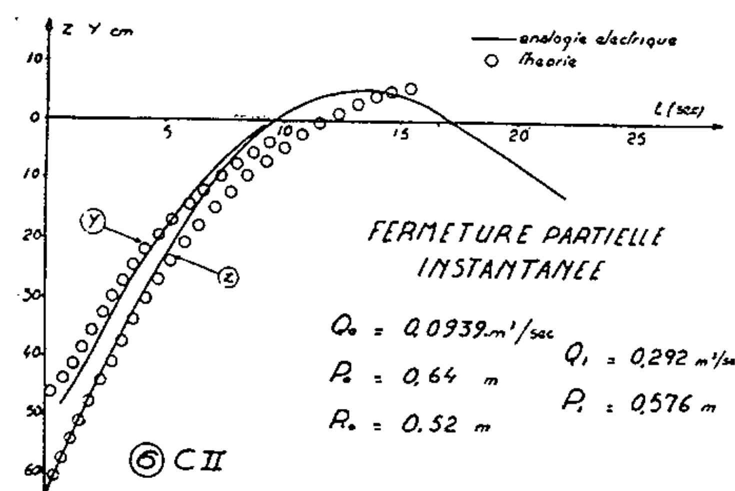


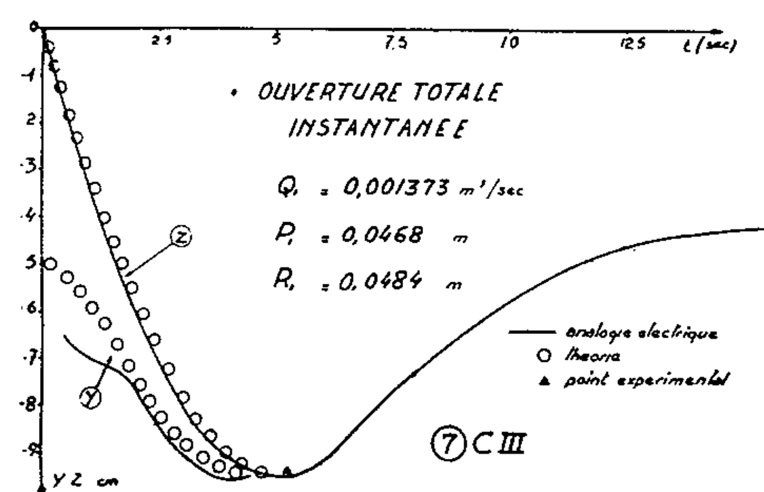


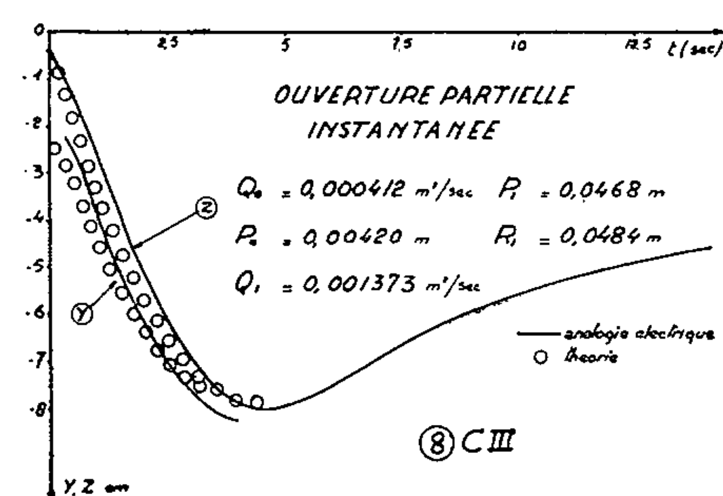












Sur ces figures, nous avons indiqué les conditions de fonctionnement envisagées pour chaque cas. Nous désignons par Q_0, P_0 le débit et la perte de charge dans le canal d'amenée durant le régime permanent initial, par Q_1 et P_1 ces mêmes grandeurs relatives au régime permanent final et par R_0 et R_1 la perte de charge dans l'étranglement traversé par le débit Q_0 ou Q_1.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Extension du calcul d'erreur à l'ensemble des états d'un système stationnaire.* Note de M. **Alexandre Laforgue**, présentée par M. Louis de Broglie.

On étend aux états excités la limitation de l'erreur abstraite sur la fonction d'onde, limitation antérieurement explicitée ([1]) pour l'état fondamental seulement.

La chaîne suivante permet de calculer ([2]) l'erreur due à l'inexactitude des fonctions d'onde : 1° potentiel d'erreur; 2° borne V de l'erreur sur l'énergie; 3° borne de l'erreur abstraite sur l'onde; 4° imprécisions sur les grandeurs observables (ou sur la matrice diagramme).

Nous avons explicité l'étape 3° pour l'état fondamental; nous allons la généraliser aux états excités. Notons la validité du calcul pour tout système quantifié, électronique ou non.

Soit $\mathcal{H}$ l'hamiltonien, $\Lambda_1, \Lambda_2, \ldots, \Lambda_n, \ldots$ ses fonctions propres (normées); $W_0, W_1, \ldots, W_n, \ldots$ ses valeurs propres. Les fonctions proposées sont $\Gamma_0, \Gamma_1, \ldots, \Gamma_n$ (orthonormées) d'énergie $H_0, H_1, \ldots, H_n, \ldots$. On sait ([1]), ([2]) calculer les bornes $V_0, V_1, \ldots, V_n$ des erreurs sur l'énergie

$$(1) \qquad -V_n\varepsilon \leqq H_n - W_n \leqq V_n, \qquad H_n \leqq \int \Gamma_n^\star \mathcal{H} \Gamma_n \, d\tau$$

pour l'état fondamental (théorème des variations) et les états excités obtenus solidairement par variations sur les coefficients d'une fonction somme (théorème de Mac Donald) $\varepsilon = 0$; sinon $\varepsilon = 1$. Le problème est de *limiter les erreurs angulaires* $\omega_0, \omega_1, \ldots, \omega_n$, *sur les ondes représentées dans un espace fonctionnel*, c'est-à-dire trouver des A_n définis par

$$\int \frac{1}{2}(\Lambda_n^\star \Gamma_n + \Gamma_n^\star \Lambda_n)\, d\tau = \cos\omega_n, \qquad \sin^2\omega_n \leqq A_n.$$

Développons les Γ sur la base Λ en groupant en Υ les Λ à partir de $n+1$; puis les H en notant par U l'intégrale correspondant à Υ,

$$(2) \quad \begin{cases} \Gamma_n = \Lambda_n \cos\omega_n + (a_n \Lambda_0 + \ldots + l_n \Lambda_{n-1} + z_n \Upsilon_n) \sin\omega_n, \\ H_n - W_n = (a_n^2 W_0 + \ldots + l_n^2 W_{n-1} + z_n^2 U_{n+1} - W_n) \sin^2\omega_n, \qquad a_n^2 + \ldots + l_n^2 + z_n^2 = 1. \end{cases}$$

([1]) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1356 s'appuyant sur Eckart, *Phys. Rev.*, 36, 1930, p. 878 et sur Weinstein, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 20, 1934, p. 529.

([2]) *Thèse*, 22 juin 1954, Paris (*Cah. phys.*) (sous presse.)

Les inégalités (1) et (3) permettent de calculer les A en (4)

$$(3)\qquad U_n > W_n, \qquad a_n^2 \leqq A_0, \qquad l_n^2 \leqq A_{n-1}, \qquad \zeta_n^2 \leqq 1;$$

$$(4)\qquad \begin{cases} A_0 = V_0 |H_1 - V_1 - H_0|^{-1}, \\ A_n = V_n \left[(H_{n-1} - V_{n-1}) \left(1 - \sum_{i=0}^{n-1} A_i \right) + \sum_{i=0}^{n-1} A_i (H_i - V_i) - (H_n + \varepsilon V_n) \right]^{-1}. \end{cases}$$

Ces formules (4) n'ont de sens que si le dénominateur reste positif et d'intérêt que si l'erreur relative VH^{-1} est petite. Ce sont des formules de récurrence et les A_n augmenteront rapidement avec n car les erreurs sur tous les niveaux inférieurs s'accumulent dans l'expression A_n qui devient une borne de moins en moins stricte. Si deux niveaux sont peu éloignés, l'application de la formule est bloquée pour les niveaux supérieurs; c'est le cas des dégénérescences.

Cas des niveaux dégénérés ou très voisins. — Dans (2) associons les niveaux de n à $n+p$ en composant $\Lambda_n, \ldots, \Lambda_{n+p}$ en une fonction normée Φ d'énergie $\Gamma < W_{n-p}$ et $\Lambda_{n-p}, \ldots, \Lambda_\infty$ en Ψ d'énergie $P > W_{n-p-1}$,

$$(5)\qquad \begin{cases} \Gamma_{n-j} = \Phi_{n-j} \cos \omega'_{n+j} + (a_{n+j}\Lambda_0 + \ldots + l_{n+j}\Lambda_{n-1} + \zeta'_{n+j}\Psi_j) \sin \omega'_{n+j}, \\ H_{n-j} - F_{n-j} = (a^2_{n+j} W_0 + \ldots + l^2_{n+j} W_{n-1} + \zeta'^2_{n+j} P_j) \sin^2 \omega'_{n+j}. \end{cases}$$

La plus grande $\bar{V}$ des bornes V_{n-j} permet de limiter l'erreur angulaire ω'_{n+} de Γ_{n+j}.

Mais la borne A'_{n-j} ne renseigne que sur l'angle de Γ_{n-j} et du sous-espace engendré par $\Lambda_n, \ldots, \Lambda_{n-p}$.

$$A'_{n-j} = V \left[(H_{n-p-1} - V_{n-p-1}) \left(1 - \sum_{i=0}^{n-1} A_i \right) + \sum_{i=0}^{n-1} A_i (H_i - V_i) - (H_{n+p} + \varepsilon V) \right]^{-1}.$$

Après ce groupement le calcul des A redevient normal.

Supposons tous les niveaux dégénérés d'ordre $p_0, \ldots, p_n$, voici la borne Λ_n commune aux p_n fonctions Γ_n,

$$\bar{A}_n = \bar{V}_n \left[(H_{n-1} - V_{n-1}) \left(1 - \sum_{i=0}^{n-1} p_i A_i \right) + \sum_{i=0}^{n-1} p_i \bar{A}_i (H_i - \bar{V}_i) - (H_n + \varepsilon \bar{V}_n) \right]^{-1}.$$

Application numérique. — Soit un atome d'hydrogène perturbé par un potentiel $\mathcal{V}$ borné dans tout l'espace par v. Les fonctions hydrogénoïdes Γ_n approchent les fonctions Φ_n associées aux fonctions perturbées Λ_n. Le potentiel d'erreur sera v lui-même pour tous les niveaux

$$V^2 = \int \Psi_n v^2 \Psi_n \, d\tau \leqq v^2.$$

Adoptant $V = v$, voici la limitation de l'erreur :

$v = 0{,}1$ u. atomique,	$\bar{A}_0 = 0{,}16$,	$\bar{A}_1 \sim 1$,			
$v = 0{,}01$ »	$\bar{A}_0 = 0{,}015$,	$\bar{A}_1 = 0{,}085$,	$\bar{A}_2 \sim 1$,		
$v = 0{,}001$ »	$\bar{A}_0 = 0{,}014$,	$\bar{A}_1 = 0{,}0074$,	$\bar{A}_2 = 0{,}025$,	$\bar{A}_3 = 0{,}16$,	$\bar{A}_4 \sim 1$.

Conclusions. — 1° *Une limitation* A_n *de l'erreur angulaire se calcule à partir de la seule fonction approchée* Γ_n, les fonctions $\Gamma_0, \ldots, \Gamma_{n-1}, \Gamma_{n+1}$ n'étant qu'un repère orthonormal.

2° Les A trouvés n'ont d'intérêt que si ce repère est très voisin des fonctions propres, sinon la majoration est trop large. La méthode peut échouer pour les états très excités.

MÉTROLOGIE. — *La dérivation des courbes expérimentales.* Note (*) de M. **Pierre Vernotte**, présentée par M. Albert Pérard.

On prend pour définition des dérivées première et seconde respectivement la différence première et la différence seconde d'ordonnées d'abscisses équidistantes contiguës (l'équidistance étant l'unité), en tenant compte ensuite du caractère fini de cet écart, et l'on applique aux nombres bruts obtenus la méthode de lissage indiquée dans deux Notes antérieures; mais des difficultés particulières apparaissent.

Supposons un phénomène physique défini par des ordonnées expérimentales y d'abscisses équidistantes $0, 1, 2, \ldots, n$. Quitte à tenir compte ensuite du caractère discret de ces ordonnées, nous ne pourrons prendre comme définition de départ pour la dérivée première au point d'abscisse 0,5, que la différence $y_2 - y_1$. Nous formons de cette manière la dérivée en tous les points d'abscisse $0{,}5 + i$, et la connaissance de la loi dérivée s'obtiendra par le lissage, selon le mode indiqué dans deux précédentes Notes [1], de la loi brute ainsi obtenue.

Ce lissage revêt quelques aspects spéciaux. La compensation par moyenne ayant la portée l alors que l'intervalle expérimental vaut L, et l'incertitude expérimentale étant développée en série de Fourier sur la période L, l'amplitude de l'harmonique de rang λ, dans la dérivée, est multipliée sensiblement par $(2/l)\sin(\pi\lambda l/L)$, quantité maximum pour $\lambda = (L/2l)$, et alors ledit harmonique est la fonction $\sin \pi x/l$, abstraction faite de la variation (irrégulière) de l'amplitude avec le rang λ. Nous tendons donc à mettre en évidence une *ondulation*, liée à l'imprécision des mesures, et de période $2l$, donc relativement longue. D'autre part, l'imprécision relative de la dérivée brute $(y_{i+i} - y_i)$ étant évidemment assez grande, la dentelure à étouffer est importante et cela nécessitera des compensations par moyenne assez longuement répétées, ce qui, nous

(*) Séance du 23 mai 1955.

le savons [1], accroîtra notablement l'envergure de l'ondulation parasite qu'il faudrait au contraire voir rester faible devant l'étendue de l'intervalle expérimental : c'est cela qui fait l'inéluctable difficulté de la dérivation.

Ce serait une erreur grave de dériver, à partir de la courbe expérimentale Y *après* lissage. En effet, si l'on a déjà étouffé la dentelure due à l'imprécision des mesures, le nouveau lissage par moyenne que l'on effectuerait pour le calcul de la dérivée serait sans objet, et il ne pourrait même conduire qu'à rendre plus nocifs les restes d'ondulation provenant du lissage. Et l'on ne pourrait prendre pour valeur de la dérivée, $Y_{i+i} - Y_i$, car le lissage Y a été effectué en vue d'obtenir une valeur correcte de y et non de sa dérivée, et c'est un principe essentiel, pourtant bien méconnu des physiciens, que la méthode de dépouillement doit être *strictement adaptée* au résultat cherché : sauf si l'on avait le moyen de dépouiller des mesures en s'appuyant sur le principe de régularité, il n'y a pas, en effet, de méthode polyvalente.

De même, la dérivée seconde doit être cherchée à partir de la mesure y elle-même, et non à partir des valeurs de la dérivée première. La dérivée seconde, au point d'abscisse i, sera l'expression $(y_{i+1} - 2y_i + y_{i-1})$, quitte à tenir compte ensuite de ce que ces trois ordonnées ne sont pas infiniment voisines. Le calcul est encore plus incertain car, cette fois, la dentelure de la dérivée seconde brute est beaucoup plus considérable (il faut même opérer une première compensation par moyenne avant de commencer les opérations de lissage) et nécessitera un nombre plus grand de compensations. Il est vrai que, l'harmonique de rang λ de l'erreur de mesure étant cette fois, dans la dérivée seconde, multiplié par $(2\pi\lambda/Ll)\sin \pi\lambda l/L$, facteur maximum pour $\lambda = 0{,}65\ L/l$, l'inconvénient sera atténué du fait que l'ondulation liée à l'imprécision des mesures et que l'on tend à mettre en évidence a seulement l'envergure $1{,}54\, l$ au lieu de $2l$. Peut-être devra-t-on considérer que la sécurité de détermination de la dérivée seconde n'est pas très profonde, ce qui n'empêchera pas, cependant, la précision d'être honorable.

Si la courbe dérivée a une courbure locale A (grossièrement appréciée), on tiendra compte de l'écart fini entre les ordonnées consécutives y_i et y_{i+1} de la courbe expérimentale, ayant servi à définir la dérivée, en retranchant en chaque point, des valeurs obtenues pour la dérivée, la petite quantité A/24. Si de même la courbe dérivée seconde a une courbure locale évaluée à A, on retranchera de la dérivée seconde calculée la petite quantité A/6.

Nous avons utilisé ces procédés pour connaître avec une bonne précision l'élongation et ses deux premières dérivées par rapport au temps, d'un pendule comportant un organe élastiquement très imparfait.

---

(1) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1866 et 1970.

MAGNÉTISME. — *Étude de l'effet Faraday de sels paramagnétiques anhydres et hydratés à* 3 000 MHz. Note (*) de Mme **Jeanne Soutif-Guicherd**, transmise par M. Louis Néel.

L'étude des sels peu paramagnétiques exige des appareils très sensibles qui sont décrits. Des résultats expérimentaux comparatifs de sels anhydres et hydratés de Mn^{++} et Cu^{++} sont donnés ainsi qu'une hypothèse préliminaire sur la forme de la raie.

Appareils. — Le principe des appareils a déjà été décrit à plusieurs reprises ([1]), ([2]). La sensibilité a cependant été considérablement augmentée par l'utilisation de cavités d'accord couplées aux deux sondes perpendiculaires dont la mise en opposition permet de pointer la direction du plan de polarisation. L'enfoncement des sondes à l'intérieur du guide ne dépasse jamais 1 mm, ce qui permet d'éviter tout couplage entre les deux détecteurs. Les cristaux de détection attaqués par les antennes sont soigneusement triés parmi un grand nombre afin qu'ils aient la même sensibilité et des caractéristiques quadratiques très voisines, autour du point de fonctionnement. Tous ces réglages sont contrôlés en observant la courbe de réponse au cours d'une rotation de 180° du système des deux antennes détectrices.

Dans ces conditions, il est possible, pour l'étude des faibles rotations de sels paramagnétiques, de ne pas recourir à la méthode de pointé mécanique (rotation des détecteurs pour maintenir le zéro du galvanomètre), mais d'enregistrer les courants de déséquilibre et de les étalonner en angles grâce à une mesure préliminaire. Ce procédé est à la fois plus rapide et plus précis (la précision mécanique ultime étant de 3′).

La stabilité de la source (klystron 2 K 41) tant en puissance qu'en fréquence, a été également améliorée par l'emploi de deux stabilisateurs de tension en cascade.

Le champ magnétique axial est créé par un système de bobines de Helmholtz de 8 kW permettant d'obtenir un champ magnétique de 2 000 Oe. Le réglage de ces bobines et l'étude de l'homogénéité du champ magnétique ont été effectués par la méthode de la résonance nucléaire grâce à l'appareil décrit par D. Dautreppe et P. Paulevé ([3]) auquel une sonde spéciale avait été adaptée. Cette mesure a révélé que le champ était constant à mieux de 1/500e dans toute la section du guide d'onde (Ø = 8 cm) et sur une

(*) Séance du 23 mai 1955.

([1]) J. Soutif-Guicherd et Lambinet, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 1460.

([2]) J. Soutif-Guicherd, *Onde électrique* (à paraître).

([3]) *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 78 S.

longueur de 8 cm. Elle a permis d'accroître la grandeur des rotations en utilisant des échantillons de substance occupant toute cette longueur.

Résultats. — Dans ces conditions, nous avons pu relever avec une précision acceptable les rotations Faraday de sels faiblement paramagnétiques en poudre (sels hydratés, ion Cu^{++}) qui n'avaient pas encore pu être décelés par les expérimentateurs travaillant à l'aide de dispositifs analogues (10 000 ou 3 000 MHz). La précision maximum est en effet devenue de 12″ et les rotations de ces sels sont de l'ordre de quelques minutes.

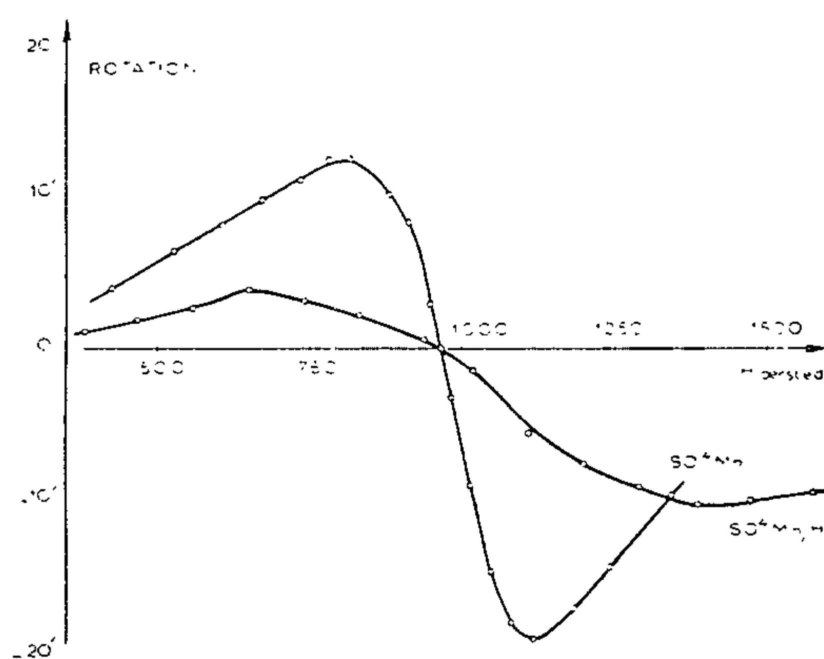


Fig. 1.

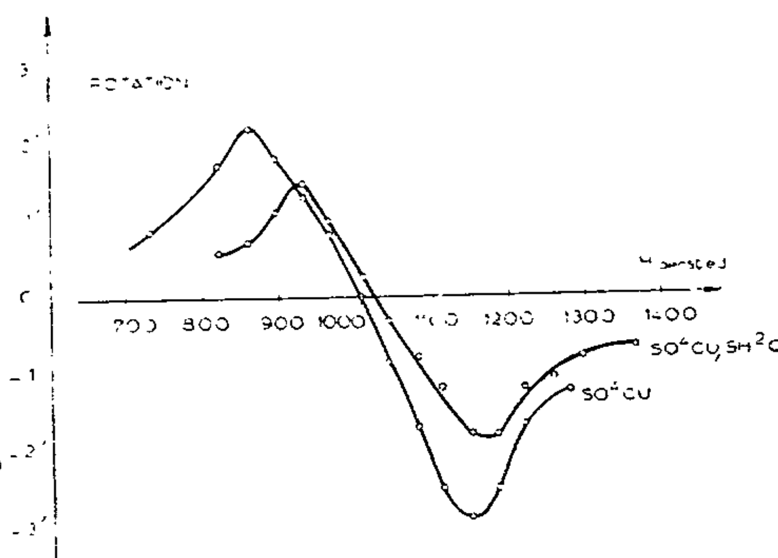


Fig. 2.

La figure 1 donne les courbes de rotation de SO_4Mn, H_2O et de SO_4Mn anhydre.

La figure 2 permet la comparaison de sels SO_4Cu, $5\,H_2O$ et SO_4Cu anhydre.

Étude de la forme de la courbe. — On peut montrer que la courbe de dispersion est plus sensible que l'absorption au type d'interaction prédominant dans l'absorption. Nous avons calculé une expression approchée de l'équation des courbes à l'extérieur des maxima. Suffisamment loin de ceux-ci, le produit de l'ordonnée d'un point quelconque par la différence $H - H_0$ entre son abscisse H est celle du point d'inversion H_0 est une constante. Il est en outre égal au même produit pris pour le maximum correspondant si la courbe est gaussienne et égal à deux fois ce produit si la forme est lorentzienne.

Les courbes des figures 1 se révèlent alors très proches de Lorentz tandis que celles de la figure 2 sont pratiquement de Gauss.

Ceci permet dès à présent d'obtenir une idée qualitative de l'importance de rétrécissement par échange (4). Ce phénomène augmente considérablement le quatrième moment de la courbe alors qu'il est sans influence

(4) P. W. ANDERSON et P. R. WEISS, *Rev. Mod. Phys.*, 25, 1953, p. 269.

sur son deuxième moment ([5]). Par conséquent, la forme de la courbe est d'autant plus du type Lorentz (rapport du quatrième au deuxième moment infini) que le phénomène d'échange est plus prononcé. Une étude quantitative des moments de ces courbes est en cours et permettra de préciser ce dernier point.

ÉLECTRONIQUE. — *Résultats expérimentaux et tentatives d'interprétation relatives à l'effet de scintillation des couches métalliques granulaires.* Note (*) de M. **Nicolas Nifontoff**, transmise par M. Louis Néel.

L'auteur compare les variations de la résistance et de l'effet de scintillation de couches d'Ag très minces en fonction de l'intensité du courant continu qui les traverse. Il tente une interprétation théorique de ces phénomènes basées sur un certain nombre d'études antérieures.

1. *Résultats expérimentaux.* — J'ai effectué des mesures de variations simultanées de la résistance et de l'effet de scintillation de couches d'Ag très minces en fonction de l'intensité I du courant continu, qui les traverse, en utilisant un montage déjà décrit ([1]). Les couches étaient obtenues par évaporation sous vide poussé ($< 5.10^{-6}$ mm Hg), sur un sillon (0,02 à 0,03 mm de large et de 5 mm de long) séparant deux électrodes d'argent épais déposées, également sous vide, sur une lame de verre très propre. La projection de la couche était arrêtée quand celle-ci atteignait une résistance de 60 à 80 000 Ω. On laissait alors la lame se stabiliser sous vide et sous une tension alternative (50 c/s) de 60 mV pendant 2 h environ. Elle avait alors une résistance de 10 à 30 MΩ. Comme dans les expériences précédentes [*voir* la Note ([2]) à laquelle je renvoie pour les notations], j'ai construit pour chaque lame les courbes $\log R_m$, $\log R_d$, $\log \overline{e_v^2}$ et $y/3$ en fonction de $\log I$. Toutes les lames étudiées ont donné des courbes dont la forme se rapproche de l'un des deux types extrêmes suivants :

Type I : la courbe $\log R_m$ présente aux fortes intensités une pente régulièrement variable. La courbe $\log \overline{e_v^2}$ a même allure que les courbes réversibles analogues, relatives aux couches minces de carbone et les courbes $\log R_d$ et $y/3$ ont, en gros, des pentes du même ordre (*fig.* 1).

Type II : la courbe $\log R_m$ devient rapidement rectiligne aux fortes intensités, les écarts à la loi en I^2 sont bien plus importants et la courbe $y/3$ a une allure très différente de celle de $\log R_d$ (*fig.* 2).

([5]) J. H. Van Vleck, *Phys. Rev.*, 74, 1948, p. 1168.

(*) Séance du 23 mai 1955.

([1]) N. Nifontoff, *Onde électrique*, 33, 1953, p. 58.

([2]) N. Nifontoff, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1755 et 235, 1952, p. 1117.

2. *Interprétations théoriques.* — J'ai déjà signalé (3) qu'une couche métallique très mince peut être considérée comme formée par un ensemble de grains métalliques reliés par un tapis semi-conducteur, constituant autant de paires

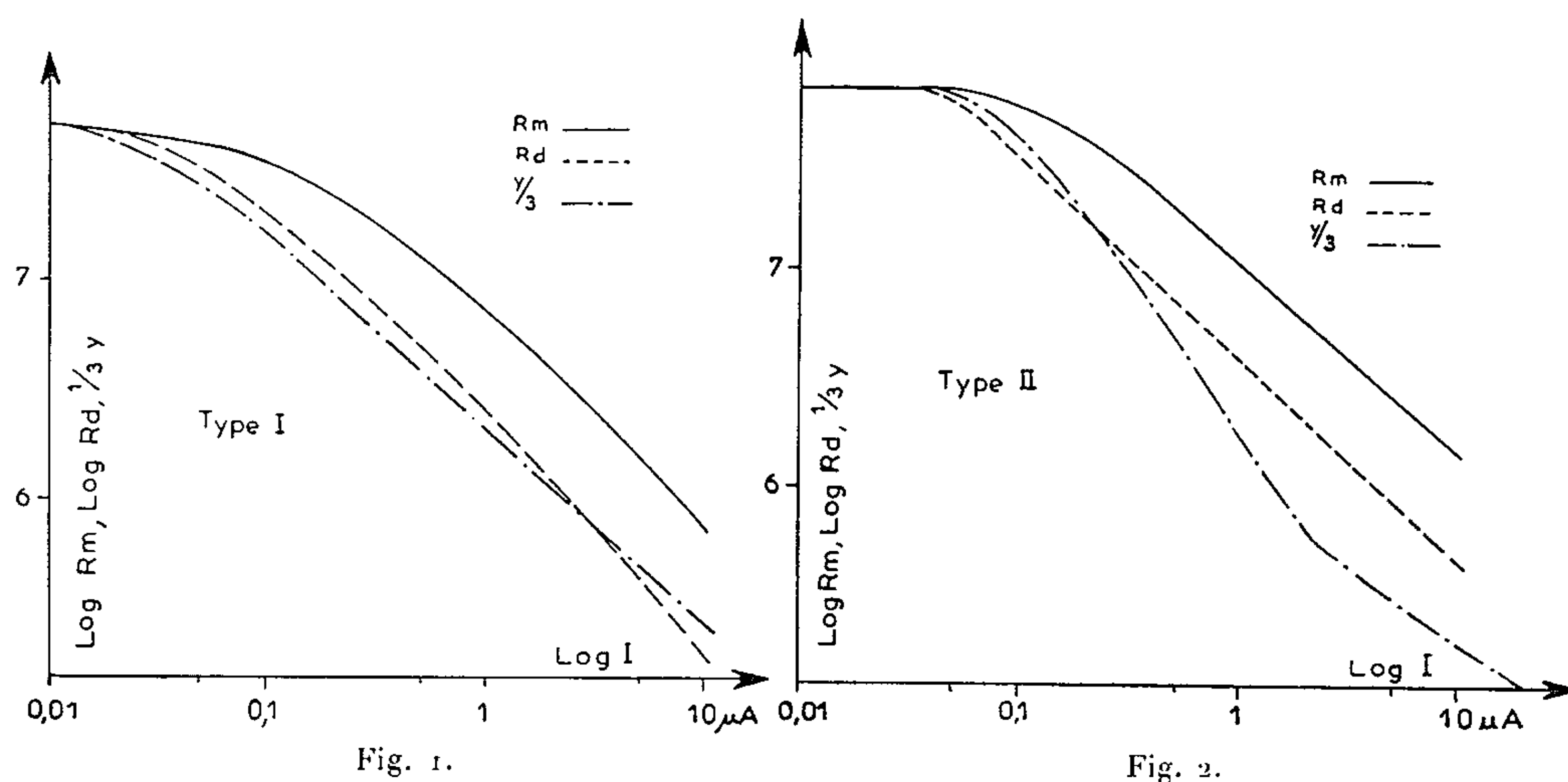


Fig. 1. Fig. 2.

de contacts métal-semi-conducteur. Chaque paire donne, pour les deux sens du courant, des caractéristiques analogues aux caractéristiques inverses d'un seul contact métal-semi-conducteur à maximum de résistance peu prononcé ou

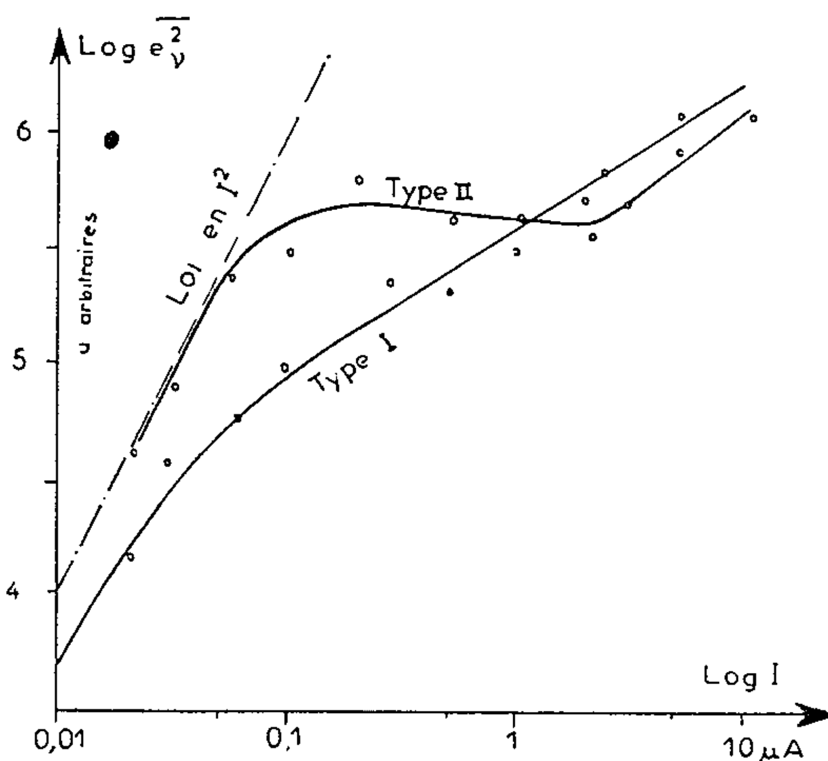


Fig. 3.

inexistant. Des considérations antérieures (4) conduisent à admettre que $\overline{e_v^2}$ est alors proportionnel à R_d^2.

---

(3) N. NIFONTOFF, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1870.

(4) N. NIFONTOFF, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1695.

D'autre part, la résistance d'une telle couche peut être étudiée à partir d'une composition en série de contacts métal-semi-conducteur dont les propriétés peuvent varier d'un contact à l'autre (selon une loi de Gauss par exemple) (5). Il en sera de même pour l'étude du bruit car on a probablement une approximation suffisante en attribuant à l'ensemble des contacts en série une f. é. m. $e(t)$ telle que $\overline{e_\nu^2} = \Sigma_i(\overline{e_\nu^2})_i$ où les $(\overline{e_\nu^2})_i$ sont relatifs aux divers contacts. Ceci revient à effectuer à partir des courbes $y = \log(R_d^2)_i$ la composition déjà faite pour les courbes $\log(R_d)$ (5).

J'ai construit pour diverses valeurs de l'écart type $\sigma(\log R_0)$ les réseaux des courbes $\log R_m = \log \Sigma_i(R_m)_i$, $\log R_d = \log \Sigma_i(R_d)_i$ et $y/3 = 1/3 \log \Sigma_i(R_d^2)_i$. Pour comparer ces résultats avec l'expérience, j'ai porté, sur chaque réseau, les courbes expérimentales correspondantes. S'il y a accord entre la théorie et l'expérience les courbes expérimentales doivent s'insérer régulièrement dans les réseaux théoriques et, pour une lame déterminée, les courbes $\log R_m$, $\log R_d$ et $y/3$ doivent donner, par interpolation, la même valeur de σ.

On a une bonne vérification pour les couches d'Ag du type I avec $\sigma = 4,2$, de même que pour les couches minces de carbone déjà étudiées qui donnent $\sigma = 3,7$. La correspondance est bien moins bonne pour les couches d'Ag du type II.

OPTIQUE. — *Détermination des indices et de l'épaisseur de couches monomoléculaires stratifiées d'hémine.* Note (*) de MM. **Damien Malé** et **Renaud Rinaldi**, présentée par M. Jean Cabannes.

L'un de nous a étudié dans une précédente Note (1) les propriétés optiques de lames d'hémine constituées de 1 à 12 couches monomoléculaires superposées. Les facteurs de réflexion et de transmission de ces lames vérifiant la relation de Wolter (2) il n'avait pas été possible de déterminer *simultanément* les indices de réfraction et d'extinction, ainsi que l'épaisseur, en employant la méthode de D. Malé (3) sans avoir recours à une mesure de changement de phase par réflexion ou par transmission.

Afin d'éviter cette dernière mesure, toujours délicate, nous avons opéré sur des lames plus épaisses constituées par un nombre suffisant de couches monomoléculaires pour que les facteurs de réflexion et de transmission ne vérifient

(5) N. Nifontoff, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1200.

(*) Séance du 23 mai 1955.

(1) R. Rinaldi, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 61.

(2) H. Wolter, *Z. Physik*, 105, 1937, p. 269.

(3) *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1349 et 235, 1952, p. 1630; *Ann. Phys.*, 9, 1954, p. 10.

plus la relation de Wolter. Les lames sont obtenues en versant sur l'eau et à l'intérieur d'une boucle en fil de soie paraffiné, une solution d'hémine dans un mélange pyridine-benzène. Le poids d'hémine utilisé est calculé préalablement d'après la surface couverte par une molécule qui est de 68 Å²(⁴) de manière qu'une couche monomoléculaire d'hémine couvre presque complètement la surface de la boucle. A l'extérieur de la boucle on dépose ensuite une goutte

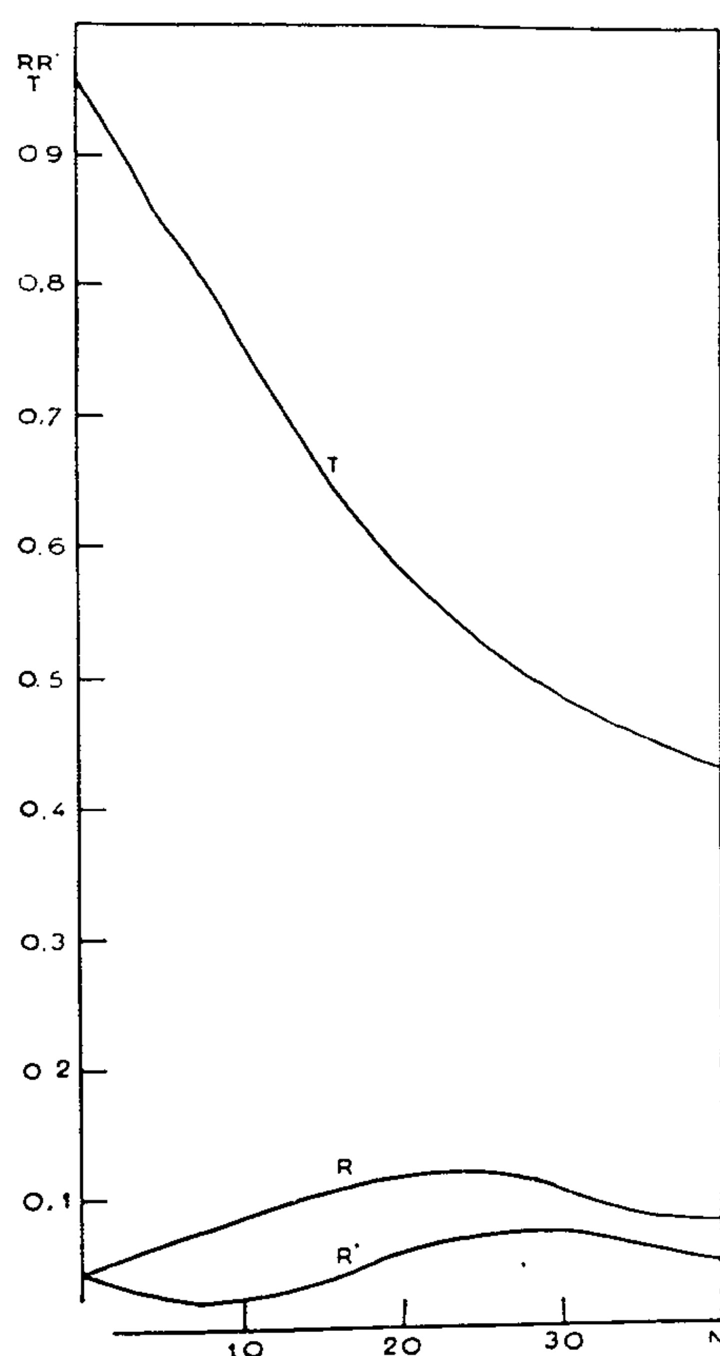


Fig. 1. — Variations de R, R′ et T en fonction du nombre de couches monomoléculaires d'hémine pour $\lambda = 4250$ Å.

d'acide oléique qui s'étend sur l'eau et maintient, en la comprimant, la couche monomoléculaire. Par élimination du solvant, il se forme, à la surface de l'eau, un film solide. On abaisse très lentement le niveau de l'eau et la couche d'hémine est recueillie sur un support de verre de forme légèrement prismatique (angle 3°) afin de séparer le faisceau utile de celui qui se réfléchit sur l'autre face du support.

Après le dépôt de chaque couche, on mesure, en incidence normale, le facteur de réflexion dans l'air R, le facteur de réflexion dans le verre R′ et le

(⁴) A. E. Alexander, *J. Chem. Soc.*, 1937, p. 1813.

facteur de transmission T de la lame d'hémine, pour la radiation de longueur d'onde 4250 Å choisie dans la bande d'absorption de l'hémine. La figure 1 représente les courbes donnant des variations de R, R' et T en fonction du nombre de couches monomoléculaires formant le dépôt.

Au-delà de la dixième couche la relation de Wolter

$$n_0(1 - R' - T) = n_2(1 - R - T)$$

n'étant plus vérifiée, au degré de précision des mesures près, on peut essayer de déterminer les indices et l'épaisseur des dépôts, en supposant, en première approximation, que les lames sont homogènes et limitées par des faces planes et parallèles, et en utilisant les résultats des mesures de R, R' et T. On trouve en moyenne : indice de réfraction $\nu = 1{,}7$; indice d'extinction $\chi = 0{,}35$; épaisseur d'une couche monomoléculaire : 20 Å. Les couches monomoléculaires stratifiées d'hémine se comportent donc, en première approximation, vis-à-vis de la lumière, comme un milieu continu limité par des surfaces planes et parallèles.

EFFET RAMAN. — *Étude au moyen de l'effet Raman de la constitution des solutions d'iodure de bromure et de chlorure de zinc dissous seuls ou en présence d'ions halogènes. Mise en évidence des molécules non ionisées* ZnX_2 *et des ions* ZnX_4^{--}. Note (*) de Mlle **Marie-Louise Delwaulle**, présentée par M. Jean Cabannes.

Nous avons déjà étudié la constitution des solutions d'iodure de zinc. On y trouve des molécules d'iodure ZnI_2 qui subsistent seules dans les milieux peu ionisants : acétone et alcools à partir du butanol. Elles sont caractérisées par une seule fréquence Raman, polarisée. Il existe aussi deux complexes se formant suivant le mécanisme :



$$ZnI_2 \rightleftharpoons Zn^{++} + 2I^-, \qquad ZnI_2 + nI^- = ZnI_{2+n}^{n(-)}.$$

Le spectre des solutions très concentrées d'iodure de zinc dans l'eau comporte trois fréquences ν_1 très polarisées qui sont les fréquences les plus symétriques des trois édifices ZnI_2 (163 cm^{-1}), $ZnI_{2+n}^{n(-)}$ (140 cm^{-1}), $ZnI_{2+n'}^{n'(-)}$ (122 cm^{-1}) Nous n'avions pas pu déterminer n et n'.

J'ai repris la question en étudiant en même temps le chlorure, le bromure et l'iodure de zinc.

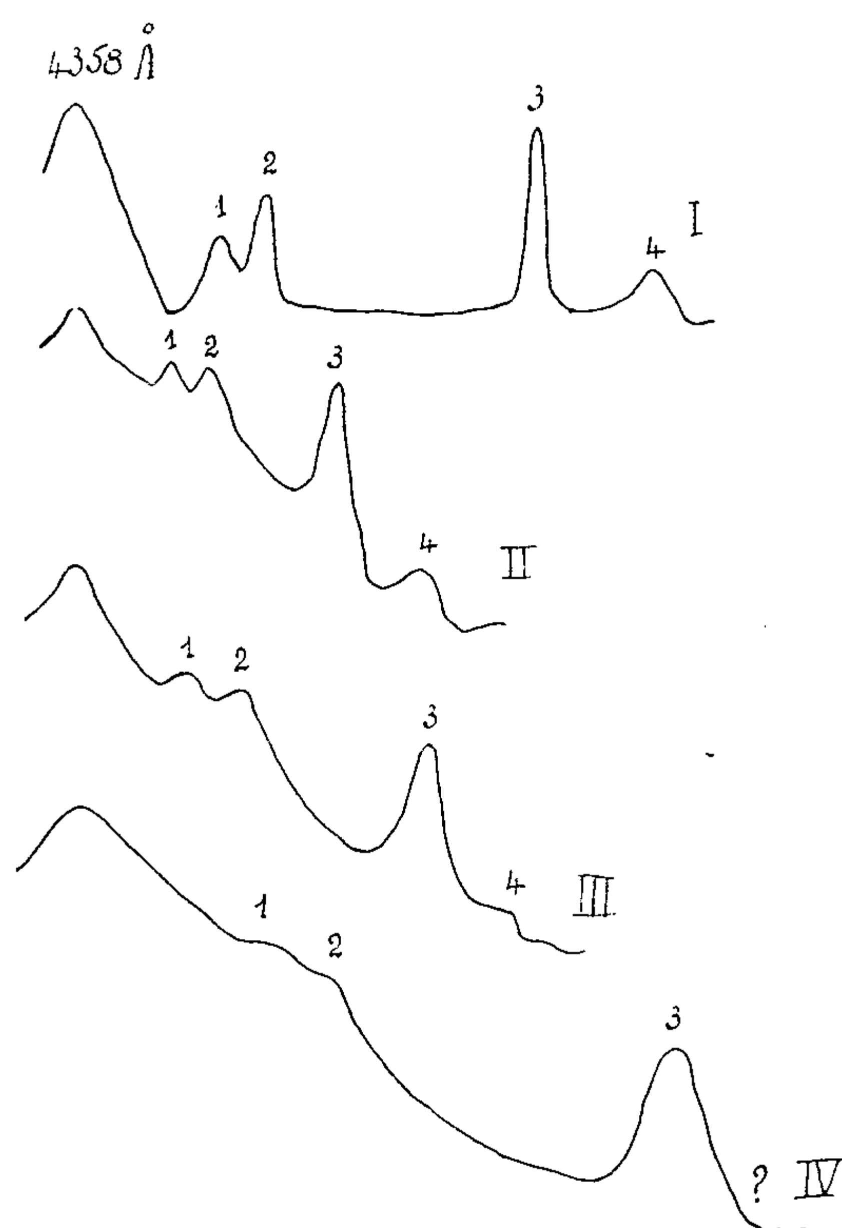
Le bromure et le chlorure de zinc ne sont pas ionisés dans l'acétone ni dans les alcools à partir du butanol.

La fréquence Raman des molécules linéaires ZnX_2 est 163 cm^{-1} pour ZnI_2, 208 pour $ZnBr_2$ et 305 pour le chlorure.

(*) Séance du 23 mai 1955.

(1) M. L. Delwaulle, F. François et J. Wiemann, *Comptes rendus*, 206, 1938, p. 186.

Le bromure de zinc donne comme l'iodure deux complexes : les spectres des solutions très concentrées dans l'eau présentent trois fréquences très polarisées 172; 184; 208 cm^{-1}. Pour le chlorure on observe une bande large 275-307 cm^{-1} dont une partie seulement correspond à $ZnCl_2$.



Enregistrement au microphotomètre des Spectres Raman. I : $SnBr_4$; II : ZnI_4^{--} ; III : $ZnBr_4^{--}$; IV : $ZnCl_4^{--}$.
Fréquences : 1 : $\delta_{1,2}$; 2 : $\delta_{3,4,5}$; 3 : ν_1 ; 4 : $\nu_{2,3,4}$.

Je me suis proposé de déterminer la formule et la structure du complexe le plus riche en halogène. On peut l'obtenir seul à condition d'opérer en solution très concentrée et en apportant une quantité suffisante d'ions halogènes supplémentaires au moyen d'un iodure alcalin. Le spectre Raman ne doit comporter qu'une seule des trois fréquences ν_1 la plus proche de l'excitatrice. La figure montre les enregistrements au microphotomètre des spectres obtenus. Dans le cas de l'iodure (II) et du bromure (III) on voit nettement quatre raies (une seule polarisée) et le spectre est en tous points comparable à celui de $SnBr_4$ (I). Pour le chlorure les raies sont moins intenses, plus larges. Près de l'excitatrice une bande large correspond aux raies 1 et 2. La quatrième raie doit être faible et se confond probablement avec le pied élargi de la troisième. On a donc affaire pour les trois halogénures au complexe ZnX_4^{--} de structure tétraédrique. Le tableau donne les spectres obtenus.

Fréquences en cm^{-1}. — *Modes de vibration.*

	δ_{12}.	δ_{345}.	ν_1.	ν_{234}.
ZnI_4	44	62	122	170
	F	F	F	f
	dépol.	dépol.	$\rho = 0,05$	dépol.
$ZnBr_4$	61	82	172	210
	F	F	F	f
	dépol.	dépol.	$\rho = 0,05$	dépol.
$ZnCl_4$	82 à 116		282	
	M		F	?
	dépol.		$\rho = 0,05$	

L'autre complexe dont la fréquence est comprise entre celle de ZnX_2 et celle de ZnX_4^{--} doit être un ion ZnX_3^-. Je n'ai pas encore réussi à l'obtenir seul. Je ne peux pas encore établir sa structure. Peut-être comporte-t-il une molécule de solvant.

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Étude de la bande de diffusion Raman caractéristique de la vibration du groupement carbonyle des cétones dans la région* $1700 cm^{-1}$. Note de M. **Élie Gray** et Mlle **Marie-Madeleine Bottreau**, présentée par M. Jean Cabannes.

La bande Raman caractéristique de la vibration du groupement carbonyle, dans la région $1700 cm^{-1}$, apparaît très large pour de nombreuses cétones : sa largeur peut atteindre une quinzaine de cm^{-1}. Dans le cas particulier de la cyclopentanone, on sépare nettement deux bandes de diffusion à 1720 et $1740 cm^{-1}$.

D'autre part, dans le spectre d'absorption infrarouge de ce composé, H. M. Randall (¹) mentionne une bande à $3640 cm^{-1}$ d'intensité moyenne et une autre à $1640 cm^{-1}$ de faible intensité, caractéristiques respectivement des vibrations de liaisons O—H et C=C. Les bandes caractéristiques de la vibration du groupement hydroxyle ne sont pas observables dans le spectre Raman, mais l'examen de celui-ci, pris avec un temps de pose suffisamment long et un spectrographe ouvert à F/4,7, révèle la présence d'une bande à $1650 cm^{-1}$.

Ces constatations nous ont conduits à envisager l'existence d'une forme énolique de cette cétone en équilibre avec la forme cétonique.

Pour confirmer cette hypothèse, nous avons soumis la cyclopentanone à l'action du nitrate mercureux, réactif spécifique des formes énoliques,

(¹) *Infrared determination of organic structures*, p. 167.

selon les indications de H. Zappi (2) : nous avons observé un dépôt de mercure caractéristique de la présence de la forme énolisée de la cyclopentanone.

Il existe donc une proportion certaine d'énolisation pour cette cétone ce qui permet d'interpréter ainsi les deux bandes de diffusion C=O : une partie des molécules de cyclopentanone est associée à des molécules d'énol par « pont hydrogène » entre les groupements carbonyle et hydroxyle. Dans ce cas, la fréquence caractéristique de la vibration du groupement C=O de la molécule ainsi liée, est, comme l'on sait (3), abaissée par rapport à la fréquence du C=O de la molécule cétonique libre. *Par suite, la bande* 1740 cm^{-1} *apparaît comme caractéristique de la vibration du groupement* C=O *des molécules de cyclopentanone « libres », et la bande* 1720 cm^{-1} *est attribuable à la vibration de ce même groupement lié par pont hydrogène avec l'hydroxyle de la forme énolique.*

D'après cette interprétation, les cétones possédant une proportion d'énol doivent de même avoir deux bandes C=O et une bande C=C dans leur spectre Raman. Nous avons alors étudié avec beaucoup d'attention les spectres Raman de diverses cétones réagissant au réactif de Zappi, donc ayant un certain degré d'énolisation : acétophénone, cyclohexanone, métaméthylcyclohexanone, di-isobutylcétone. Ces spectres, pris avec une fente fine et de courts temps de pose, nous ont permis de dédoubler la bande C=O de ces cétones en deux bandes voisines, distantes de 8 cm^{-1} en moyenne. Dans le cas de la cyclohexanone, ce dédoublement avait déjà été mentionné par R. Le Corff (4). De plus, une bande C=C apparaît très faiblement à 1650 cm^{-1} avec de longs temps de pose dans le spectre de la cyclohexanone, dans celui de la métaméthylcyclohexanone, la bande C=C apparaît plus intense à 1660 cm^{-1}. Le spectre de la di-isobutylcétone présente deux bandes C=O à 1709 et 1716 cm^{-1} et deux bandes d'intensité moyenne dans la région caractéristique de la double liaison C=C à 1630 et 1665 cm^{-1}, justifiant ainsi la proportion importante d'énol qu'indique le réactif de Zappi.

En résumé, les résultats ainsi obtenus sur diverses cétones fournissent l'interprétation de la largeur souvent constatée de la bande de diffusion Raman caractéristique de la vibration du groupement C=O dans la région 1700 cm^{-1} : elle est la conséquence de la présence de *deux bandes voisines*; celle de fréquence la plus élevée correspond aux molécules cétoniques libres, l'autre correspond à la fréquence des molécules liées par pont hydrogène aux molécules énolisées; la benzophénone qui ne réagit

(2) *Bull. Soc. Chim.*, 51, 1932, p. 54; 51, 1932, p. 1258.
(3) E. GRAY, *Thèse*, Paris, 1948.
(4) *Thèse*, Poitiers, 1954.

pas au réactif de Zappi et, par conséquent, n'est pas énolisée, donne naissance à une bande C=O très étroite. Dans le cas particulier de la cyclopentanone, l'écart entre ces deux bandes (20 cm^{-1}) est suffisant pour qu'elles soient facilement observables.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Rayons γ de diffusion inélastique des protons sur l'azote* 14. Note (*) de MM. **Jacques Thirion** et **Roland Barloutaud**, présentée par M. Francis Perrin.

Trois résonances sont observées dans la diffusion inélastique des protons sur l'azote (niveau à 2,3 MeV) pour des énergies comprises entre 3 et 5 MeV. Des mesures de l'énergie du γ de 2,3 MeV faites « vers l'avant et vers l'arrière » par spectromètre à scintillation montrent un effet Doppler dû au mouvement des noyaux. Cela implique une vie moyenne de l'état excité plus courte que 2.10^{-13} s. Les relations entre ce résultat et la vie moyenne β du carbone 14 sont discutées.

Des cibles de nitrate de potassium évaporé sur tantale ont été bombardées par des protons d'énergie comprise entre 3 et 4,9 MeV accélérés au Van de Graaff de Saclay. La diffusion inélastique des protons laissant ^{14}N dans le premier état excité de 2,3 MeV ([1]) a été observée en détectant les rayons γ correspondants dans un cristal d'iodure de sodium. La courbe d'excitation (*fig.* 1) comporte deux résonances, à $E_1 = 3{,}92$ MeV $\pm$ 30 keV et $E_2 = 3{,}99$ MeV $\pm$ 30 keV. Leurs largeurs respectives sont $\Gamma_1 = 82 \pm 15$ keV et $\Gamma_2 \leq 15$ keV. Une troisième résonance située à $E_3 = 4{,}95$ MeV $\pm$ 40 keV a été observée mais la stabilité du Van de Graaff à cette énergie ne permet pas de donner une largeur de la résonance. En dehors de ces valeurs, il n'a pas été observé de résonance dont la section efficace serait supérieure à 5 % de celle correspondant à $E_1 = 3{,}92$ MeV. Ce résultat n'implique pas l'absence d'autre niveau du noyau composé ^{15}O dans la région étudiée. Des mesures ultérieures sont nécessaires pour définir ce point.

Les estimations théoriques de la vie moyenne de l'état excité de ^{14}N (2,3 MeV) dépendent des facteurs suivants : la transition γ est dipolaire magnétique ($0^+ \to 1^+$); la partie de la probabilité de transition qui fait intervenir l'opérateur de spin σ est liée ([2]) à la probabilité de désintégration β de ^{14}C [ou de ^{14}O] car le niveau excité de ^{14}N (0^+, T = 1) a pour homologue le niveau fondamental de ^{14}C (0^+, T = 1) [ou de ^{14}O, 0^+, T = 1]. Étant donné que la vie moyenne β

(*) Séance du 23 mai 1955.

([1]) R. G. Thomas et T. Lauritsen, *Phys. Rev.*, 88, 1952, p. 969; D. B. Cowie, N. P. Heydenburg et G. C. Phillips, *Phys. Rev.*, 87, 1952, p. 304; C. K. Bockelmann, C. P. Browne, W. W. Buechner et A. Sperduto, *Phys. Rev.*, 92, 1953, p. 665; J. C. Arthur, A. J. Allen, R. S. Bender, H. J. Hausman et C. J. Mc Dole, *Phys. Rev.*, 88, 1952, p. 1291.

([2]) Remarque due à E.P. Wigner; A. Bohr et B. R. Mottelson, *Kgl. Danske Vidensk. Selskab.*, 27, n° 16, 1953, p. 128.

de ^{14}C est anormalement longue d'un facteur environ 10^5 [et que la transition β de $^{14}O \rightarrow {}^{14}N$ (état fondamental) est aussi anormalement longue d'un facteur environ $\geqq 10^4$ (3)], la contribution du terme dû à σ dans la vie moyenne γ de ^{14}N excité sera négligeable. Il reste essentiellement la partie correspondant à

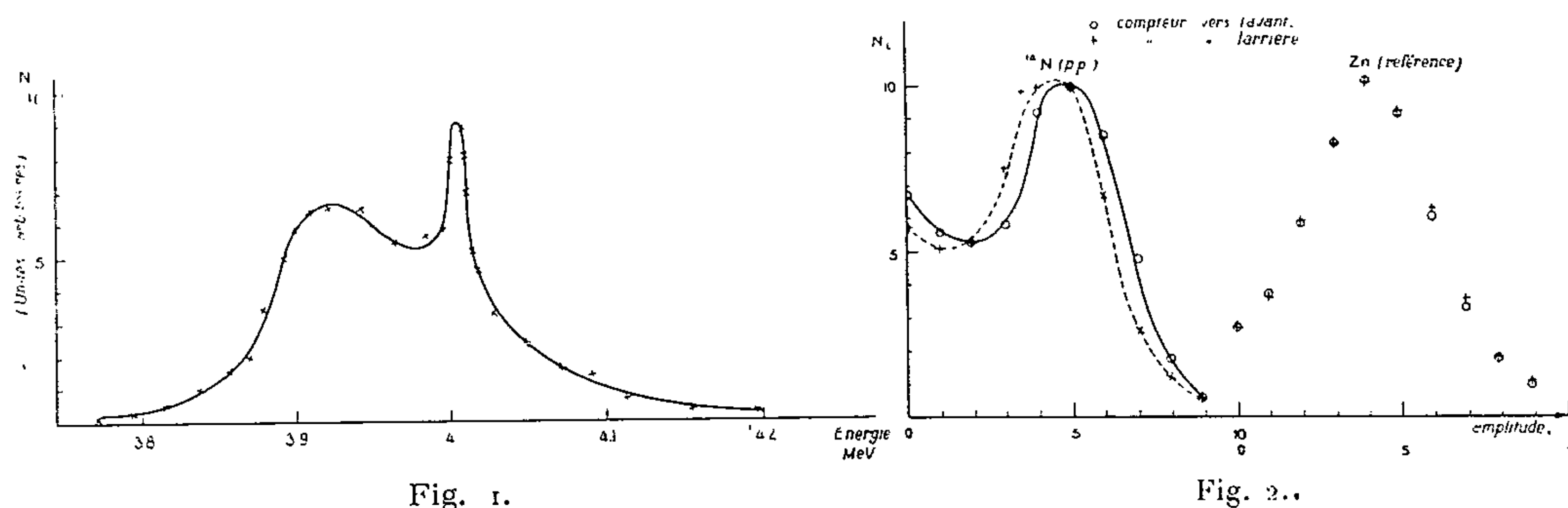


Fig. 1.

Fig. 2.

Cible NO_3K. 0,04 mg/cm². Rendement des gamma de 2,31 MeV en fonction de l'énergie des protons.

l'opérateur de moment orbital L. Cette dernière serait nulle si les états de ^{14}N étaient des états parfaitement purs $^1S_0$ et $^3D_1$, hypothèse extrême qui a été avancée comme explication possible de la vie de ^{14}C (4). En ce cas, la vie moyenne du niveau excité de ^{14}N devrait être beaucoup plus longue que $2 \cdot 10^{-13}$ s, ce qui est exclu par l'expérience suivante :

Les rayons γ de 2,3 MeV sont émis par des noyaux qui ont initialement une quantité de mouvement vers l'avant, dans la direction du faisceau de protons. Selon que ces noyaux auront ou n'auront pas le temps d'être freinés dans le support de cible avant de se désexciter, l'énergie des rayons γ présentera ou ne présentera pas d'effet Doppler. Or, nous avons observé (*fig.* 2) une variation d'énergie des rayons γ en plaçant le compteur en avant, dans la direction du faisceau de protons (courbe en trait plein) puis vers l'arrière (courbe en traits pointillés). La figure présente les spectres relevés avec un analyseur à 10 canaux dans la région du pic photoélectrique pour une énergie de protons de 3,92 MeV. Un spectre de référence pour contrôler la stabilité du gain a été relevé dans les deux positions du compteur. L'écart en énergie ΔE observé est donné par $\Delta E/E \sim 1$ %, ce qui correspond bien à la valeur calculée de $\sim 1,3$ %. La vie moyenne du niveau excité de ^{14}N (2,3 MeV) est donc plus courte que le temps d'un freinage appréciable des noyaux, c'est-à-dire inférieure à environ $2 \cdot 10^{-13}$ s. Ce résultat exclut l'hypothèse mentionnée plus haut d'états purs $^1S_0$ et $^3D_1$. Il faut donc retenir uniquement l'hypothèse d'états complexes de niveaux

(3) J. B. GERHART, *Phys. Rev.*, 95, 1954, p. 288.

(4) L. W. NORDHEIM, *Rev. Mod. Phys.*, 23, 1951, p. 322; E. GERJUOY, *Phys. Rev.*, 81, 1951, p. 62; R. BOUCHEZ, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 440.

de ^{14}N, hypothèse qui a été analysée en détail par différents auteurs (5). Dans ce cas la vie moyenne théorique serait d'environ 10^{-14} s (6).

RADIOACTIVITÉ. — *Particules ionisantes issues du dépôt actif de l'actinium et enregistrées par des émulsions photographiques.* Note (*) de Mlle **Marie Ader**, présentée par M. Francis Perrin.

En plaçant une lamelle d'argent à faible distance de la substance qui dégage l'actinon et en la soumettant à une tension négative, on obtient un dépôt actif de l'actinium.

Ce dépôt émet les rayonnements suivants :

	Parcours dans l'air. (cm).	Parcours dans l'émulsion (μ).	Période.
1° Rayons α de l'AcA.........	6,58	38	$1.8.10^{-3}$ s
2° » AcC.........	5,5	32	2,1 mn
3° » AcC'.........	6,57	38	5.10^{-3} s
4° Rayons α de...............	9 à 10	50 à 60 environ	Signalés par Mme P. Curie (1)

5° Particules ionisantes de parcours supérieur aux rayonnements précédents (2)

Le rayonnement de l'AcA dont la période est très brève ne peut être recueilli. Les autres particules ionisantes sont mises en évidence dans les clichés suivants (3) obtenus avec l'émulsion C_2 Ilford. Le cliché 1 pris à une distance de la source équivalente à 4,5 cm d'air environ porte les traces du rayonnement intense de l'AcC et d'une particule α de l'AcC' nettement plus longue que les autres; l'AcC' n'est que le 3/1 000 de l'AcC.

Le cliché 2 est pris à une distance de la source équivalente à 5,5 cm d'air environ. Les rayons α de l'AcC n'existent plus qu'en leur extrême fin de parcours, sous forme de points. Les traces courtes d'égales dimensions sont attribuables à l'AcC'; on distingue une trace plus longue que les autres, dont le parcours comparé aux précédents équivaut à 9 cm d'air.

Sur le cliché 3 pris à une distance voisine de 6 cm de la source, on voit la fin du parcours d'un rayon α de l'AcC' et un rayon α correspondant à 10 cm de

(5) B. Jancovici et I. Talmi, *Phys. Rev.*, 95, 1954, p. 289; D. R. Inglis, *Rev. mod. Phys.*, 25, 1953, p. 439; A. M. L. Messiah, *Phys. Rev.*, 88, 1952, p. 151; K. G. Standing, *Phys. Rev.*, 94, 1954, p. 731.

(6) B. Jancovici (Communication privée).

(*) Séance du 23 mai 1955.

(1) Mme P. Curie et W. Lub, *J. Phys. Rad.*, 7, 1933, p. 513.

(2) M. Ader, *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 782.

(3) Les agrandissements photographiques ont été réalisés avec l'aide de G. Albouy.

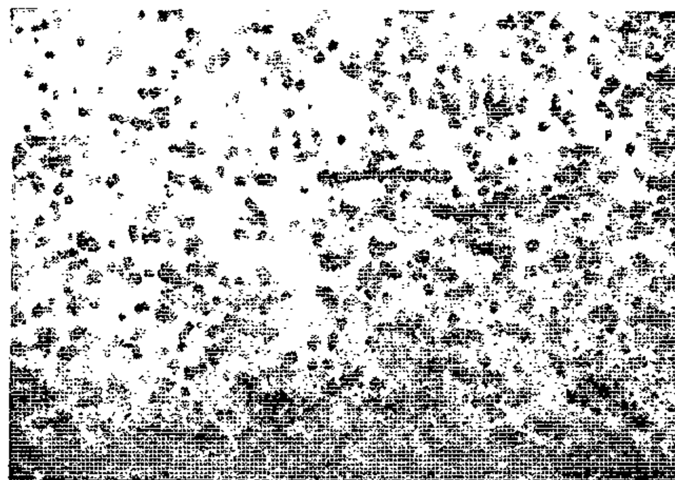
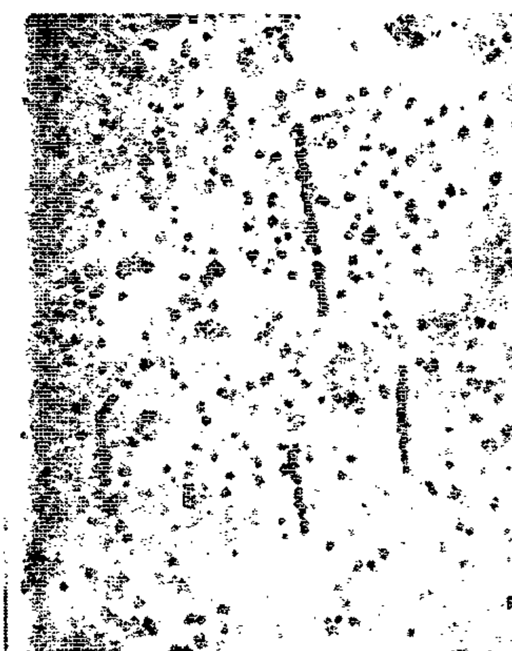

Fig. 1.


Fig. 3.


Fig. 2.

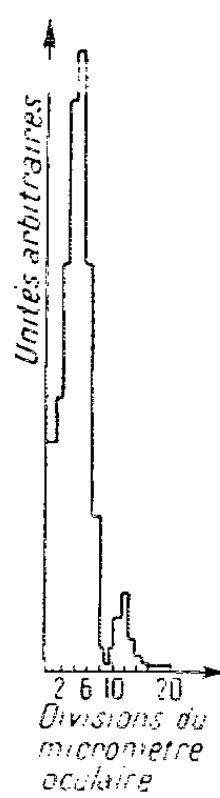


Fig. 4.

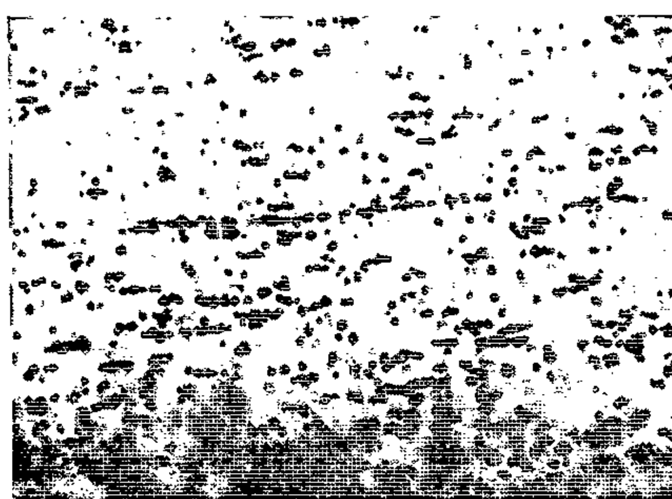
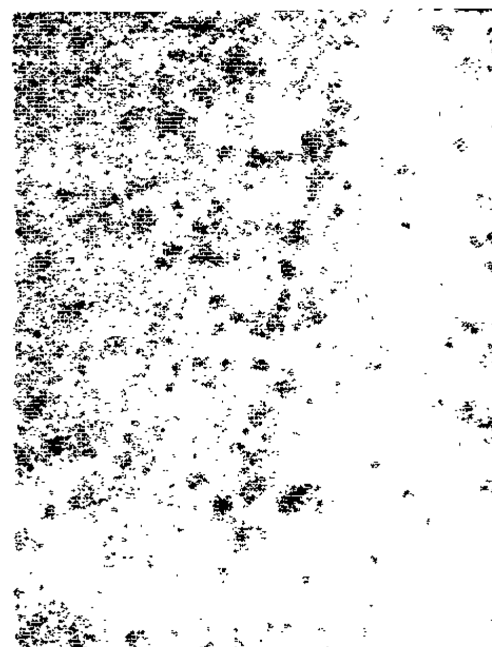

Fig. 5.


Fig. 6.


Fig. 7.

parcours dans l'air. Ces rayonnements de 9 à 10 cm forment une raie définie, Courbe 4; sur cette courbe la première raie, très importante, correspond à l'AcC', le deuxième pic, au rayonnement de 9 et 10 cm dans l'air, signalé jusqu'ici seulement dans le travail cité de Mme P. Curie sur le dépôt actif. Les clichés 5, 6, 7 montrent des trajectoires de parcours supérieurs aux précédents, leur nombre est approximativement de 15 très grandes traces pour 100 rayons α de 9 à 10 cm de parcours dans l'air, soit 0,4 à 0,5 pour 10^{-7} de l'AcC.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Note sur une nouvelle méthode pratique d'estimation de l'efficacité des additifs détergents dans les huiles pour moteurs Diesel.* Note (*) de MM. **Bernard Bernelin** et **Robert Courtel**, présentée par M. Paul Pascal.

Dans une Note récente, l'un de nous a montré comment l'examen microscopique du comportement des huiles détergentes usagées sous l'effet de la chaleur permettait de définir des températures de floculation T_f, caractéristiques des différents états de dispersion possibles des particules charbonneuses. Nous avons essayé de caractériser l'efficacité des détergents commerciaux dans les huiles moteurs en nous basant sur l'observation de ce phénomène dans le cas où l'on chauffe un mélange obtenu à partir de détergent neuf et d'huile minérale usagée.

Introduisons différents pourcentages de détergents dans des parties égales d'une huile témoin ayant été en service dans un moteur Diesel, ce qui l'a souillée d'une quantité convenable de particules charbonneuses dont le nombre et la taille sont représentatifs de la qualité du gas oil (ou du fuel), de l'huile, et des injecteurs utilisés.

Mélangeons parfaitement par agitation à 50° C et laissons reposer (une douzaine d'heures), Avant de déterminer les températures de floculation de chaque préparation, les échantillons sont de nouveau agités. Sur les graphiques nos 1, 2, 3, nous donnons trois types de courbes expérimentales observés :

— en ordonnées, les températures de floculation;

— en abscisses, la concentration en détergent de l'améliorant (« dope »).

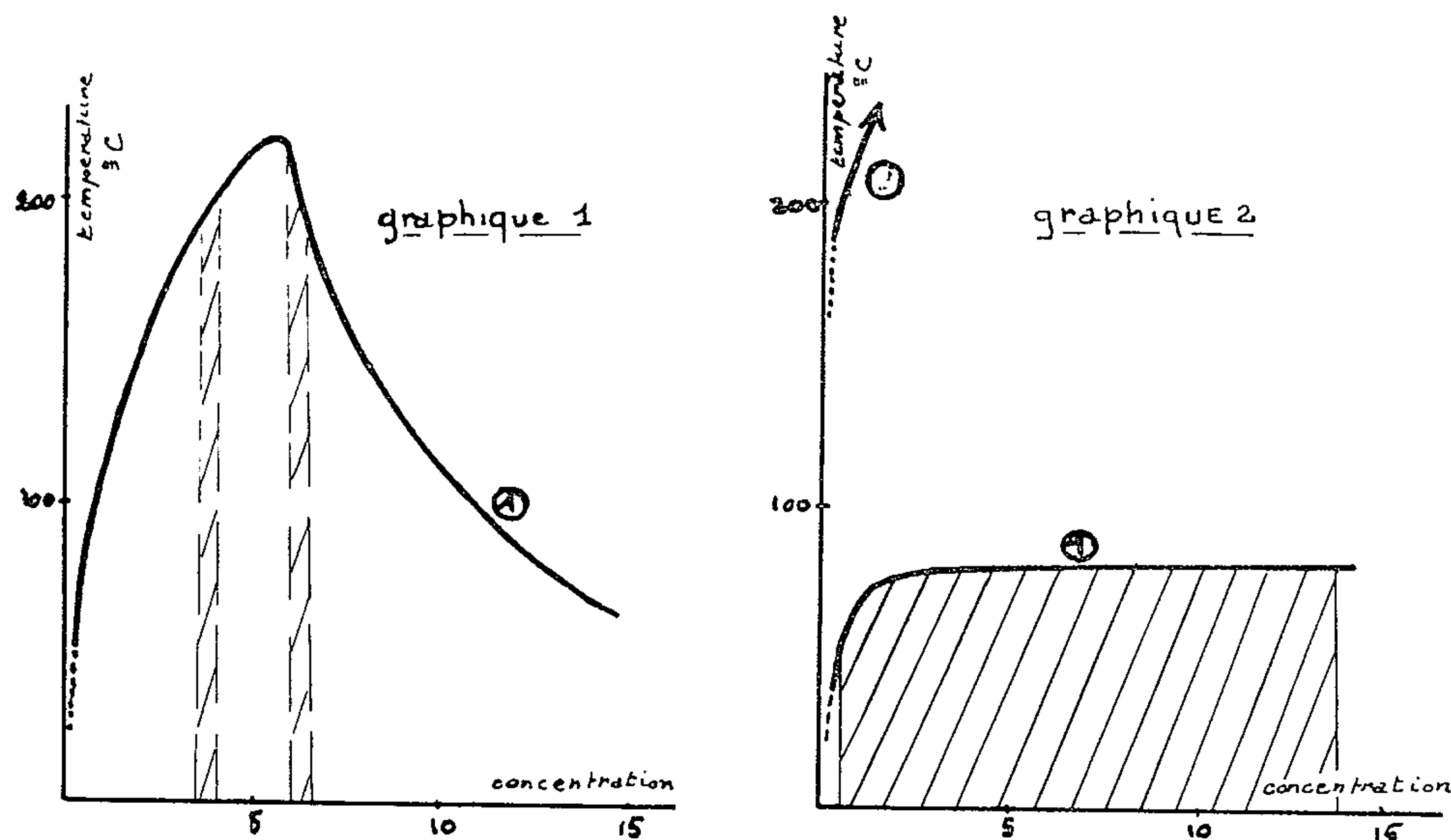
Nous avons examiné par cette méthode un grand nombre de détergents commerciaux ou de synthèse et nous avons constaté dans chaque cas :

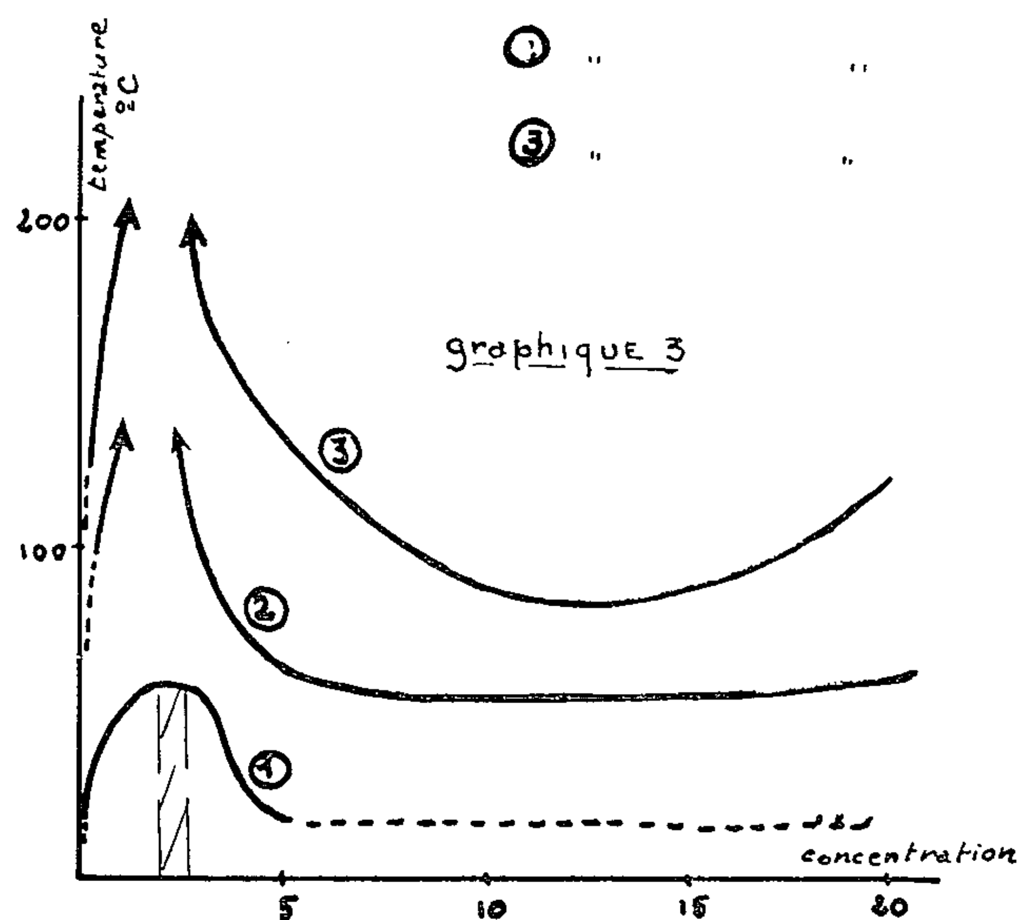
1° que certaines zones de concentration correspondaient à des températures maxima de floculation;

2° que les courbes représentatives des différents états de dispersion pour un améliorant et une huile donnés épousent sensiblement la même forme;

(*) Séance du 9 mai 1955.

3° que pour un même détergent dans différentes huiles, le ou les maxima sont toujours dans la même zone de concentration, mais peuvent varier considérablement en grandeur.





Les zones hachurées représentent les concentrations commerciales utilisées.

On peut objecter à cette méthode que la concentration des particules charbonneuses varie avec la quantité de détergent introduit dans l'huile : nous avons vérifié qu'une variation de 20 à 30 % de la quantité totale des

particules présentes ne modifierait pas les résultats de mesure de température.

Les différents détergents commercialisés sont employés à des concentrations bien définies selon le résultat à obtenir et l'huile utilisée. Ces préconisations ont été fixées par chaque fabricant à la suite de nombreux essais sur moteurs. Nous avons constaté dans la généralité des cas étudiés jusqu'à présent que le maximum des courbes de floculation correspond aux concentrations recommandées de chaque détergent (*fig.* 1, 2 et 3).

Cela étant, la question se pose de lier plus précisément les valeurs des températures de floculation avec l'importance des dépôts charbonneux dans le moteur. Étant donné la méthode d'examen employée, un résultat n'est à escompter que dans les cas où le détergent n'est pas susceptible de se transformer de façon notable au cours de l'essai moteur (stabilité à la chaleur du détergent). Sous cette réserve, on peut dire de façon générale que, plus élevées sont les températures de floculation d'un mélange détergent neuf — huile minérale usagée, meilleur est le comportement dans le moteur de l'huile détergente constituée à partir des mêmes composants aux mêmes concentrations. Des études sont en cours pour établir une corrélation numérique entre T_f et les différents phénomènes observés dans les moteurs.

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Cinétique de la décomposition de l'acide iodhydrique à* 443° C. Note (*) de M. **André Péneloux**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Bodenstein, qui a étudié la décomposition de l'acide iodhydrique, a supposé que cette réaction, ainsi que la réaction inverse, étaient toutes deux bimoléculaires. Dans de telles conditions, la vitesse de décomposition de l'acide iodhydrique est :

$$v = k(1-x)^2 - k\mathrm{K}\frac{x^2}{4}$$

où x est la fraction d'acide iodhydrique décomposé, K est la constante d'équilibre de la réaction de formation de deux moles d'acide iodhydrique ; la pression totale est une atmosphère. Bodenstein calcule la constante de vitesse par la méthode intégrale :

$$k = \frac{l}{t}\int_0^x \frac{dx}{(1-x)^2 - \frac{\mathrm{K}x^2}{4}}$$

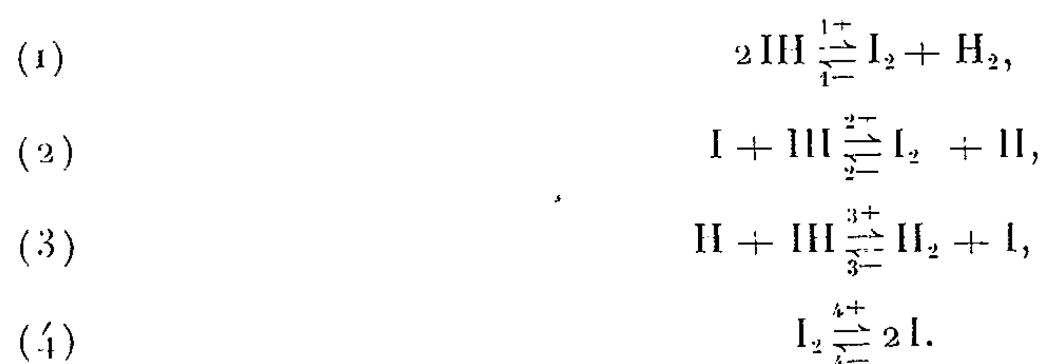
On obtient ainsi des valeurs qui, à température constante, peuvent être considérées comme constantes, compte tenu des erreurs expérimentales possibles.

(*) Séance du 9 mai 1955.

Cependant, au voisinage de 443° C, température la plus élevée à laquelle Bodenstein a effectué des expériences couvrant un large domaine de degré d'avancement, la constante de vitesse semble varier d'une façon systématique qui ne saurait être expliquée par des erreurs expérimentales.

Remarquons que si la constante de vitesse varie en fonction du degré d'avancement, la méthode intégrale ne convient pas pour mettre ces variations en évidence, car elle ne fournit que des valeurs moyennes. Nous avons donc essayé d'employer une méthode différentielle. Nous considérons la vitesse comme la limite de $(\Delta x/\Delta t)$ quand Δt tend vers zéro. Pour chaque point expérimental de Bodenstein nous avons porté $(\Delta x/\Delta t)$ en fonction du temps, ce qui permet de déterminer la vitesse correspondant à ce point par interpolation. Ces interpolations s'effectuent en général dans de bonnes conditions de précision. Le calcul de la constante de vitesse est alors immédiat. Nous nous sommes servis de la valeur de la constante d'équilibre déterminée par Bodenstein. Les constantes de vitesse obtenues ainsi varient nettement en fonction du degré d'avancement de la réaction.

A 443° C, la pression d'iode atomique commence à devenir notable. Il convient donc d'examiner si l'addition d'un mécanisme de réaction en chaîne au mécanisme bimoléculaire classique pourrait permettre d'expliquer ces variations de la constante de vitesse. Soit le mécanisme :



(1) $$2\,\mathrm{IH} \underset{1-}{\overset{1+}{\rightleftharpoons}} \mathrm{I}_2 + \mathrm{H}_2,$$

(2) $$\mathrm{I} + \mathrm{IH} \underset{2-}{\overset{2+}{\rightleftharpoons}} \mathrm{I}_2 + \mathrm{H},$$

(3) $$\mathrm{H} + \mathrm{IH} \underset{3-}{\overset{3+}{\rightleftharpoons}} \mathrm{H}_2 + \mathrm{I},$$

(4) $$\mathrm{I}_2 \underset{4-}{\overset{4+}{\rightleftharpoons}} 2\,\mathrm{I}.$$

Il est facile de voir qu'avec un tel mécanisme, l'iode atomique est en équilibre avec l'iode biatomique.

Au début de la réaction, lorsque l'acide iodhydrique est presque pur, les seules réactions à considérer sont (1^+), (1^-), (2^+) et (3^+), La vitesse de décomposition est :

$$v = k_b(1-x)^2 - k_b\frac{\mathrm{K}x^2}{4} + k_2^+\mathrm{K}_\mathrm{I}\sqrt{2x}(1-x)$$

où k_b est la constante de vitesse de la réaction bimoléculaire, K_I la constante d'équilibre de formation de l'iode atomique. Les courbes obtenues ainsi sont compatibles avec les courbes expérimentales. En supposant la réaction bimoléculaire, nous calculons une constante de vitesse apparente k telle que :

$$\frac{k}{k_b} = 1 + \frac{k_2^+}{k_b}\mathrm{K}_\mathrm{I}\,\frac{\sqrt{2x}(1-x)}{(1-x)^2 - \dfrac{\mathrm{K}x^2}{4}}.$$

En comparant les valeurs de ce rapport aux valeurs expérimentales, on trouve que k_2^+ est voisin de $10^3 cm^3/mol.sec$.

Dans les tableaux ci-dessous, nous portons en fonction du temps et de la fraction d'acide décomposé la constante de vitesse $k(B)$ déterminée par Bodenstein par la méthode intégrale, la constante k déterminée par la méthode différentielle, toutes deux exprimées en (22,4 l/mol.min) et le rapport k/k_b de la constante de vitesse apparente à celle de la réaction bimoléculaire. Dans toutes les expériences considérées, la pression est voisine d'une atmosphère.

I. Bodenstein, *Z. Phys. Chem.*, **23**, 1894, p. 105.

Temps (mn)	0.	10.	20.	30.	40.	50.
x	0	0,0450	0,0906	0,1303	0,1568	0,1730
$10^5 k(B)$	–	465	502	531	531	513
$10^5 k$	414	513	615	618	511	411
$\frac{k}{k_b}$	1,00	1,24	1,48	1,49	1,23	1,00

II. Bodenstein, *Z. Phys. Chem.*, **23**, 1894, p. 106.

Temps (mn)	0.	10.	20.	30.	40.	50.	60.	70.
x	0	0,0431	0,0871	0,1238	0,1457	0,1680	0,1800	0,1910
$10^5 k(B)$	–	446	479	495	470	483	468	471
$10^5 k$	400	493	563	548	496	431	420	–
$\frac{k}{k_b}$	1,00	1,23	1,41	1,37	1,24	1,08	1,05	–

III. Bodenstein, *Z. Phys. Chem.*, **23**, 1894, p. 106.

Temps (mn)	0.	10.	20.	30.	40.	50.	60.	70.
x	0	0,0484	0,0917	0,1315	0,1571	0,1771	0,1878	0,1963
$10^5 k(B)$	–	503	509	538	533	540	523	518
$10^5 k$	441	555	564	595	590	530	440	–
$\frac{k}{k_b}$	1,00	1,26	1,28	1,35	1,34	1,20	1,00	–

MAGNÉTOCHIMIE. — *Étude magnétique des tétraalcoylgermanes.* Note (*) de MM. **Pierre Mazerolles** et **Daniel Voigt**, transmise par M. Paul Pascal.

La mesure des susceptibilités magnétiques des tétra-n-alcoylgermanes et du germanium pulvérisé, conduit aux mêmes observations que celles qui avaient été déjà faites sur les composés analogues du plomb, du mercure et de l'étain : la contribution de l'élément central décroît quand augmente le poids moléculaire pour atteindre asymptotiquement la valeur de la susceptibilité atomique du métal lui-même.

L'étude magnétique de plusieurs séries d'organométalliques a déjà été effectuée tout d'abord par P. Pascal [1], plus récemment, par Mlle I. Kadomtzeff [2].

(*) Séance du 23 mai 1955.

[1] *Comptes rendus*, **159**, 1914, p. 429.

[2] *Colloque sur la polarisation de la matière*, Paris, *Bull. Soc. Chim.*, **7-8**, 1949, D 394.

Il a été établi que, si l'on fait la convention d'attribuer aux radicaux hydrocarbonés leur contribution habituelle, l'incrément magnétique du métal en combinaison diminue quand on va, dans la série, vers les poids moléculaires élevés. Cet incrément tend asymptotiquement vers la valeur de la susceptibilité atomique du métal, qui est pratiquement atteinte après le terme en C^5. Cette observation a été faite sur les dérivés alcoylés symétriques du plomb, du mercure et de l'étain. Nous avons voulu vérifier si elle s'appliquait aussi aux dérivés tétraalcoylés du germanium. Deux composés de cette dernière série le tétraéthyl- et le tétraisoamylgermanium ont déjà été étudiés, parmi d'autres dérivés du germanium, par P. Pascal, A. Pacault et A. Tchakirian (3) : Toutefois on ne pouvait déduire de ces deux exemples aucune règle s'appliquant à l'ensemble des germanes.

La préparation des huit premiers tétra-alcoylgermanes normaux a été décrite dans une Note antérieure (4), dans laquelle étaient également rassemblées leurs constantes caractéristiques.

La mesure des susceptibilités moléculaires de ces composés a été effectuée avec l'électroaimant du laboratoire donnant une chute de potentiel magnétique d'environ 50 000 gauss/cm. Nous avons utilisé la méthode Gouy-Pascal. La capacité utile du tube de mesure était un peu inférieure à 2 cm³. Une seule difficulté s'est présentée, à propos du méthylgermane à cause de la volatilité de ce composé. Pour évaluer l'influence de la présence de vapeurs dans la partie supérieure du tube, nous avons effectué des mesures de l'eau, corps de référence, en présence et en l'absence de vapeurs saturantes de méthylgermane. Nous avons pu ainsi établir la correction à effectuer sur les poussées de ce composé surmonté de sa vapeur, afin d'utiliser la méthode de calcul classique.

Les susceptibilités moléculaires que nous avons ainsi déterminées sont rassemblées ci-dessous avec, pour chaque composé, la contribution magnétique du germanium en admettant, comme l'ont fait Pascal et ses collaborateurs dans les travaux que nous avons cités :

$$K_{(CH_2)} = -11,86.10^{-6}.$$

	$Ge(Me)_4$.	$Ge(Et)_4$.	$Ge(Pr)_4$.	$Ge(Bu)_4$.	$Ge(Amy)_4$.	$Ge(Hx)_4$.	$Ge(Hpt)_4$.	$Ge(Oct)_4$.
$-K.10^6$.....	86,3	127,9 (5)	174,0	217,9	263,6	308,6	355,9	402,1
$-K_{(Ge)}.10^6$...	27,1	21,3	19,9	16,4	14,7	12,2	12,1	11

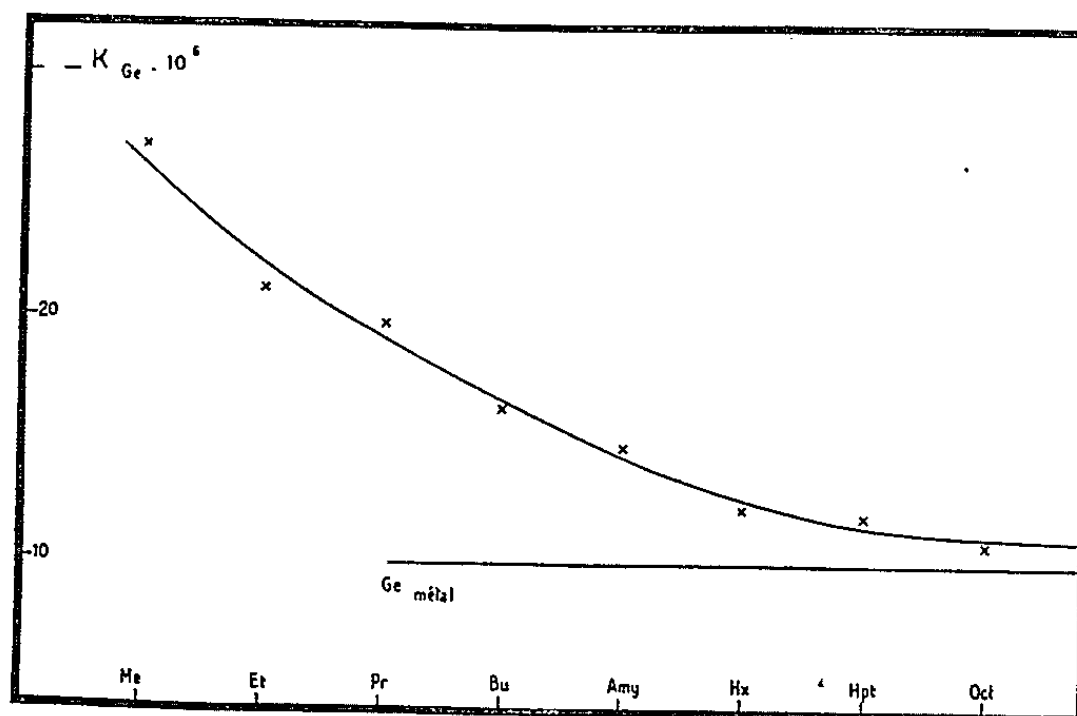
Ayant d'autre part mesuré la susceptibilité d'un échantillon de germanium très pur en poudre fine, nous avons trouvé

$$K_{Ge} = -9,8.10^{-6}.$$

(3) *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 849.
(4) M. Lesbre, P. Mazerolles et D. Voigt, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 622.
(5) P. Pascal, A. Pacault et A. Tchakirian ont trouvé 125,0.

Cette valeur s'inscrit entre celles trouvées par Pascal, Pacault et Tchakirian : 8,1 ([3]), et par Ramachandra Rao : 10,7 ([6]).

La courbe ci-dessous rend compte de l'ensemble de nos résultats :



Comme on le voit, les observations que peut suggérer l'étude magnétique des alcoylgermanes, sont analogues à celles qui ont été faites antérieurement sur les composés organométalliques du mercure, du plomb et de l'étain :

La valeur absolue du coefficient atomique du métal décroît quand augmente le nombre des atomes de carbone de l'organométallique et elle tend asymptotiquement vers le coefficient relatif au métal pur.

COLORIMÉTRIE. — *Sur la détermination colorimétrique du* pH.

Note (*) de M. **Gabriel Monod-Herzen**, présentée par M. Jean Cabannes.

La détermination colorimétrique du pH par comparaison avec une échelle de teintes du liquide étudié, additionné d'une quantité connue d'indicateur, permet dans de bonnes conditions d'évaluer le dixième d'unité de pH. La mesure électrique avec une électrode de verre est actuellement dix fois plus précise.

La méthode colorimétrique, comme W. R. Brode l'a montré en 1924 ([1]), est capable de la même précision mais l'appareillage qu'elle exige alors — un très bon spectrophotomètre — est aussi délicat, aussi coûteux et plus encombrant que celui qui est nécessaire à la potentiométrie ([2]).

Les critiques sévères et motivées concernant l'usage de cellules photo-

([6]) Ramachandra Rao, *Current. Sci.*, 14, 1945, p. 19.

(*) Séance du 23 mai 1955.

([1]) *An. Chem. Soc.*, 46, janvier, juin 1924, p. 581.

([2]) W. B. Fortune et M. G. Mellon, *Ibid*, 60, juillet, décembre 1938, p. 2607.

électriques ([3]), la largeur des bandes de transparence de la plupart des filtres colorés, sont probablement les raisons qui ont fait négliger la recherche de perfectionnements des méthodes simples de mesure colorimétrique précise du pH.

Nous avons étudié à ce point de vue la phénolphtaleïne négligée par les trois premiers auteurs cités, mais dont l'étude théorique a été assez poussée ([4]). Le réseau des courbes d'absorption — établies avec un spectrophotomètre visuel — est conforme au schéma général de Brode, bien que les courbes ne semblent pas se couper aussi exactement en un même point — dit isobestique — qu'il est prévu ; mais la longueur d'onde du maximum d'absorption varie assez peu avec le pH ($\Delta\lambda \leq 5$ mμ entre pH 8 et 10) pour que l'on puisse construire un diagramme donnant la valeur du pH correspondant à chaque intensité du minimum d'absorption.

Nous avons alors remplacé le spectrophotomètre par une cellule photoélectrique de fabrication récente, précédée d'un filtre interférentiel laissant passer autour de $\lambda = 540$ mμ une bande de 12,5 mμ de largeur. Une cuve à faces parallèles, en verre, de 1 cm d'épaisseur, éclairée par une lampe de microphotographie alimentée sous 6 V et 5 A par une batterie d'accumulateurs (pour obtenir une stabilité lumineuse satisfaisante) était placée contre le filtre. Le courant de la cellule était reçu par un galvanomètre.

La courbe en S du type de Brode, fournie par cet appareil, pourtant simplifié à l'extrême, nous a montré qu'il était utilisable pour des pH allant de 8,00 à 9,50 avec une précision de 0,04 unité vers les extrémités et de 0,01 au centre : un changement de galvanomètre permet de les doubler facilement.

La fabrication récente de filtres interférentiels spectraux dégradés, fournissant toutes les longueurs d'ondes du spectre visible avec une pureté suffisante, permet d'utiliser des indicateurs colorés différents, et par conséquent de couvrir sans « trous » une large zone de variation de pH avec une précision au moins égale à celle que fournit la méthode électrique, et cela au moyen d'un appareillage robuste et simple, particulièrement indiqué dans les climats tropicaux.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Les mesures de densité dans l'évaluation des moments dipolaires par la méthode réfractométrique.* Note (*) de M. **André Casadevall**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'expression de la polarisation molaire apparente d'un soluté en solution infiniment diluée fait intervenir en particulier son volume spécifique partiel en solution infiniment diluée. On montre alors qu'il est possible de simplifier les mesures de densité des solutions sans nuire à la précision sur le moment dipolaire du soluté.

([3]) F. D. et C. T. Snell, *Colorimetric methods of analysis*, I, chap. X, p. 82, van Nostrand, New York, 1948.

([4]) *Voir* en particulier J. Hildebrand, *Z. Elektroch*, 14, n° 26, juin 1908.

(*) Séance du 23 mai 1955.

L'évaluation du moment dipolaire apparent d'une substance non volatile en solution, nécessite la connaissance des polarisations molaires apparentes totale et de distorsion du soluté en solution infiniment diluée $(P_{2T})_0$ et $(P_{2D})_0$. On peut appliquer à la polarisation, propriété extensive, les concepts et modes de calcul conduisant aux quantités molaires ou spécifiques partielles ([1]). Les polarisations molaires apparente et partielle d'un soluté s'identifient donc en solution infiniment diluée ([2]), ([3]) :

$$(1) \qquad (P_{2\mu})_0 = (\bar{P}_{2\mu})_0 = M_2[(\bar{p}_{2T})_0 - (\bar{p}_{2D})_0]\ldots$$

(M_2, masse moléculaire du soluté).

Les polarisations spécifiques partielles totale et de distorsion du soluté en solution infiniment diluée sont définies par :

$$(\bar{p}_{2T})_0 = \left(\frac{dp'_T}{d\sigma_2}\right)_0, \qquad (\bar{p}_{2D})_0 = \left(\frac{dp'_D}{d\sigma_2}\right)_0$$

$$p'_T = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}v', \qquad p'_D = r' = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}v' \qquad \text{et} \qquad v' = \frac{1 + \sigma_2}{d}$$

$\sigma_2 = m_2/m_1$ rapport de la masse de soluté à la masse de solvant.

Après dérivation de p'_T et de r' par rapport à σ_2, et passage à la limite $\sigma_2 = 0$.

$$(II) \qquad (\bar{P}_{2\mu})_0 = M_2\left[\frac{3(\varepsilon_1 - n_1^2)}{(\varepsilon_1 + 2)(n_1^2 + 2)}\left(\frac{dv'}{d\sigma_2}\right)_0 + \frac{3v_1}{(\varepsilon_1 + 2)^2}\left(\frac{d\varepsilon}{d\sigma_2}\right)_0 - \frac{6n_1v_1}{(n_1^2 + 2)^2}\left(\frac{dn}{d\sigma_2}\right)_0\right]$$

(ε_1, n_1 et v_1, constante diélectrique, indice de réfraction et volume spécifique du solvant pur à la température des mesures). En remarquant que $(dv'/d\sigma_2)_0$ n'est autre que $(\bar{v}_2)_0$, le volume spécifique partiel du soluté en solution infiniment diluée :

$$(III) \qquad (\bar{P}_{2\mu})_0 = M_2\left[b(\bar{v}_2)_0 + a\left(\frac{d\varepsilon}{d\sigma_2}\right)_0 - c\left(\frac{dn}{d\sigma_2}\right)_0\right]$$

(a, b et c, termes constants fonctions de ε_1, n_1 et v_1).

L'incidence des mesures de densité sur la valeur numérique du moment dipolaire du soluté provient donc à la fois de l'erreur commise dans la détermination de v_1 et de celle commise dans l'évaluation de $(\bar{v}_2)_0$ à partir des mesures de densité des solutions. Il est toujours possible de déterminer v_1 avec une erreur inférieure à 1.10^{-4} et dans ces conditions l'erreur entraînée sur le moment est extrêmement faible (1.10^{-3} D). L'incidence sur le moment du soluté des mesures de densité effectuées sur les solutions est à 25° C : $d\mu = 2,5.10^{-2}.M_2/\mu.b.d(\bar{v}_2)_0$. En nous imposant que cette erreur $d\mu$ n'excède pas 5.10^{-3} D, il ne faut pas commettre sur $(\bar{v}_2)_0$ une erreur supérieure

(1) Lewis et Randall, *Thermodynamics*, ch. IV.

(2) Palit et Banerjee, *Trans. Faraday Soc.*, 1951, p. 1299.

(3) Palit, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 3952.

à 43 μ/M_2 dans le cas des mesures effectuées en solution benzénique, et 6,25 μ/M_2 pour celles effectuées en solution dioxanique, c'est-à-dire, dans le cas le plus défavorable ($\mu/M_2 = 1,5.10^{-3}$), 0,06 cm³/g et 0,01 cm³/g respectivement. Considérons le volume spécifique partiel en solution infiniment diluée d'un certain nombre de substances, ainsi que le rapport $\Delta v'/\sigma_2 = (v' - v_1)/\sigma_2$ et le volume spécifique de ces substances liquides pures à la même température :

	Solutions benzéniques (25°C).			*Solutions dioxanniques* (25°C).			
Substance.	$(\bar{v}_2)_0$.	σ_2.	$\frac{\Delta v'}{\sigma_2}$.	$(\bar{v}_2)_0$.	σ_2.	$\frac{\Delta v'}{\sigma_2}$.	v_2.
Styrène (4)............	1,114	0,02056	1,114	–	–	–	1,110
Benzonitrile (4).........	0,997	0,00990	0,998	–	–	–	0,998
Amino-2 stilbène (4).....	0,933	0,00426	0,934	–	–	–	–
Thiophène (5)...........	0,940	0,07520	0,946	–	–	–	0,944
Furanne (5).............	1,077	0,09302	1,079	–	–	–	1,073
Pyrrole (5)..............	1,020	0,03786	1,030	–	–	–	1,060
Aniline (6)..............	0,972	0,11571	0,972	0,960	0,10244	0,962	0,982
N-méthyl aniline (6)......	1,010	0,11968	1,010	1,016	0,12055	1,015	1,017
N-Diméthyl aniline (6)...	1,049	0,10213	1,049	1,057	0,09374	1,058	1,049
Diphénylamine (7).......	0,903	0,09273	0,896	0,903	0,14029	0,902	–
Mésidine (8)...........	1,047	0,07997	1,047	1,037	0,06480	1,044	1,044
N-Méthyl mésidine (8)....	1,073	0,05525	1,072	1,073	0,05935	1,072	–
Aminodurène (8)........	1,028	0,03788	1,028	1,007	0,04234	1,008	–

Dans les limites de l'erreur permise sur $(\bar{v}_2)_0$, celui-ci est sensiblement indépendant du solvant utilisé, de la concentration de la solution jusqu'à $\sigma_2 = 0,1$, et identique au volume spécifique de la substance pure. Par conséquent dans la relation (III) $(\bar{v}_2)_0$ peut être remplacé par v_2 ou $\Delta v'/\sigma_2$, sans qu'il s'introduise d'erreur supérieure à 0,01 D, sur le moment dipolaire du soluté. On est ainsi conduit à une simplification appréciable des mesures de densité en les réduisant à une seule mesure, effectuée suivant le cas sur le soluté liquide pur, soit sur une solution de concentration convenable. D'autre part on peut remarquer que la précision strictement nécessaire pour les mesures de densité n'est pas élevée. En effet dans le cas d'un soluté liquide la densité de celui-ci doit être déterminée au mieux à 0,01 cm³/g près et dans le cas d'un soluté solide il suffit de connaître à 1.10^{-3} près la densité d'une solution de rapport pondéral σ_2 voisin de 0,1.

(4) EVERARD, KUMAR et SUTTON, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 2807.
(5) HARRIS, LEFÈVRE et SULLIVAN, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 1622.
(6) FEW et SMITH, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 753.
(7) SMITH, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 3532.
(8) SMITH, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 109.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une nouvelle forme cristalline γ du sulfure d'uranium* S_2U. Note de MM. **Marius Picon** et **Jean Flahaut**, présentée par M. Paul Lebeau.

L'action de SH_2 sec à 380° sur S_5U_3 fournit une nouvelle forme cristalline du S_2U. Ce dérivé γ se transforme en $S_2U\beta$ à la température de 425°. La maille, d'un type nouveau, renferme trois molécules dans un réseau hexagonal $a = 7{,}238$ Å, et $c = 4{,}059$ Å. La densité théorique est 8,175. Ce dérivé s'oxyde plus facilement à l'air que les autres formes de S_2U.

Nous avons déjà montré l'existence de deux formes cristallines du sulfure S_2U (1). La première, appelée α, est stable au-dessus de 1350°, se caractérise par une maille quadratique et une densité de 7,52. La seconde β, formée au-dessous de 1350°, est orthorhombique avec une densité de 8,09.

Nous avons constaté depuis que la production de S_2U à une température suffisamment basse conduit à une troisième forme cristalline que nous appellerons γ. Elle s'obtient facilement en sulfurant S_5U_3 à 380°, dans un courant d'acide sulfhydrique parfaitement desséché par passage sur du sulfure d'aluminium porté au rouge sombre. Par contre, à 340°, la vitesse de réaction est sensiblement nulle. D'autre part, à 500°, il se forme déjà une quantité importante du dérivé β.

La température de tranformation de la forme γ en β, déterminée dans le vide, est de 425°, cette réaction s'effectue très lentement. Le passage inverse de β en γ ne s'observe pas expérimentalement à 400 ou à 350°, même après une chauffe de quinze jours en tubes scellés. Il ne paraît donc pouvoir se réaliser qu'avec une extrême lenteur.

L'analyse du sulfure γ donne les résultats suivants :

	S.	U.
théorie	21,22	78,78
trouvé	21,06	79,33
	20,79	79,01

Le spectrogramme X effectué sur un monocristal permet d'identifier un réseau hexagonal avec trois molécules par maille.

Les paramètres sont $a = 7{,}238$ Å et $c = 4{,}059$ Å. Ce type de structure est nouveau et nous poursuivons son étude.

Strotzer et ses collaborateurs (2) en 1940 ont fourni un schéma représentatif d'un spectre X obtenu avec un sulfure provenant de l'action de $Cl_4U.2ClNa$ sur SH_2 à 600-700° d'après la méthode de Colani (3) qui fournit le composé S_2U.

(1) M. Picon et J. Flahaut, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1160.

(2) Strotzer, Schneider et Biltz, *Z. anorg. chem.*, 243, 1940, p. 307.

(3) Colani, *Ann. chim. phys.*, (8), 12, 1907, p. 59.

Ce simple schéma n'est qu'approximativement en accord avec la structure hexagonale que nous mettons en évidence dans cette Note pour le composé $S_2U\gamma$ formé au-dessous de 425°, car il comprend des raies supplémentaires qui paraissent appartenir au diagramme du dérivé β. Il s'ensuit donc que le composé S_2U décrit par Strotzer n'est que partiellement constitué par la forme γ.

La densité théorique de ce produit, déduite de sa structure déterminée par les rayons X, est égale à 8,175. Expérimentalement, nous trouvons $8,12 \pm 0,08$. On constate donc que pour les trois formes du sulfure S_2U, la densité diminue pour les formes stables aux plus hautes températures. L'on passe ainsi de 8,17(γ) à 8,09(β, stable entre 425 et 1350°) puis à 7,52(α).

Les propriétés chimiques des trois formes du sulfure S_2U sont voisines. Elles diffèrent cependant en ce qui concerne l'action des acides dilués et celle de l'oxygène. C'est ainsi qu'un séjour de trois jours à l'air à la température de 300° n'oxyde pas le composé α. Après ensemencement, il se transforme seulement en dérivé β stable en dessous de 1350°. La forme β soumise aux mêmes actions et ensemencée en γ reste en β. Par contre, $S_2U\gamma$ passe à peu près complètement à l'état de UO_2.

Avec les acides acétique, chlorhydrique, sulfurique, azotique, purs ou dilués au dixième, la forme β est nettement moins transformée que les deux autres. Il en est de même pour les oxydants doux tels que le permanganate de potassium, le bichromate de potassium et l'eau oxygénée utilisés en solutions aqueuses.

CHIMIE MINÉRALE. — *Hydrates de la soude : caractérisation d'un nouvel hydrate* (2NaOH, H_2O). Note de M. **Pierre Mauret**, présentée par M. Louis Hackspill.

Nous avons précédemment signalé (1) que l'étude thermogravimétrique du système NaOH—H_2O, effectuée entre 50 et 150° C permet de caractériser deux hydrates : Na OH, H_2O et 2 Na OH, H_2O ou Na OH, 1/2 H_2O. Si l'existence du monohydrate est depuis longtemps reconnue, l'hémihydrate ne semble pas avoir été isolé jusqu'ici. Pour expliquer une anomalie dans les chaleurs de dissolution de la soude solide contenant des quantités variables d'eau, de Forcrand (2) avait envisagé la possibilité de formation d'un hydrate contenant 0,644 mol d'eau par molécule de soude. Peu après notre première publication, F. C. Standiford et W. L. Badger (3), introduisant les données numériques de Forcrand dans leurs diagrammes d'enthalpie des solutions de soude, ont estimé que cet

(1) P. Mauret, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, p. 440. Résumé d'une communication orale.
(2) R. de Forcrand, *Comptes rendus*, 133, 1901, p. 223.
(3) *Ind. and Eng. Chem.*, 1954, p. 2400.

hydrate fractionnaire devait être plus simplement un hémihydrate. Nous allons apporter quelques précisions sur la méthode qui nous a permis de mettre en évidence et de préparer ce composé.

On part de solutions aqueuses d'hydroxyde de sodium pur. On introduit une quantité de solution correspondant à 1/10e de molécule dans une nacelle en fer que l'on dépose aussitôt sur le plateau d'une thermobalance ([4]), équipée d'un chauffage par lampe infrarouge. On note la perte de poids en fonction du temps pour toute une série de tensions de chauffage. On porte sur un graphique, en abscisses les temps, en ordonnées la quantité d'eau restant dans la nacelle (exprimée en nombre de molécule d'eau par molécule de soude).

Sur les courbes de déshydratation I, II et III correspondant à des températures comprises entre 80 et 120° C au niveau du plateau, on peut noter un changement de pente lorsqu'il subsiste sensiblement une molécule d'eau (*fig.* 1).

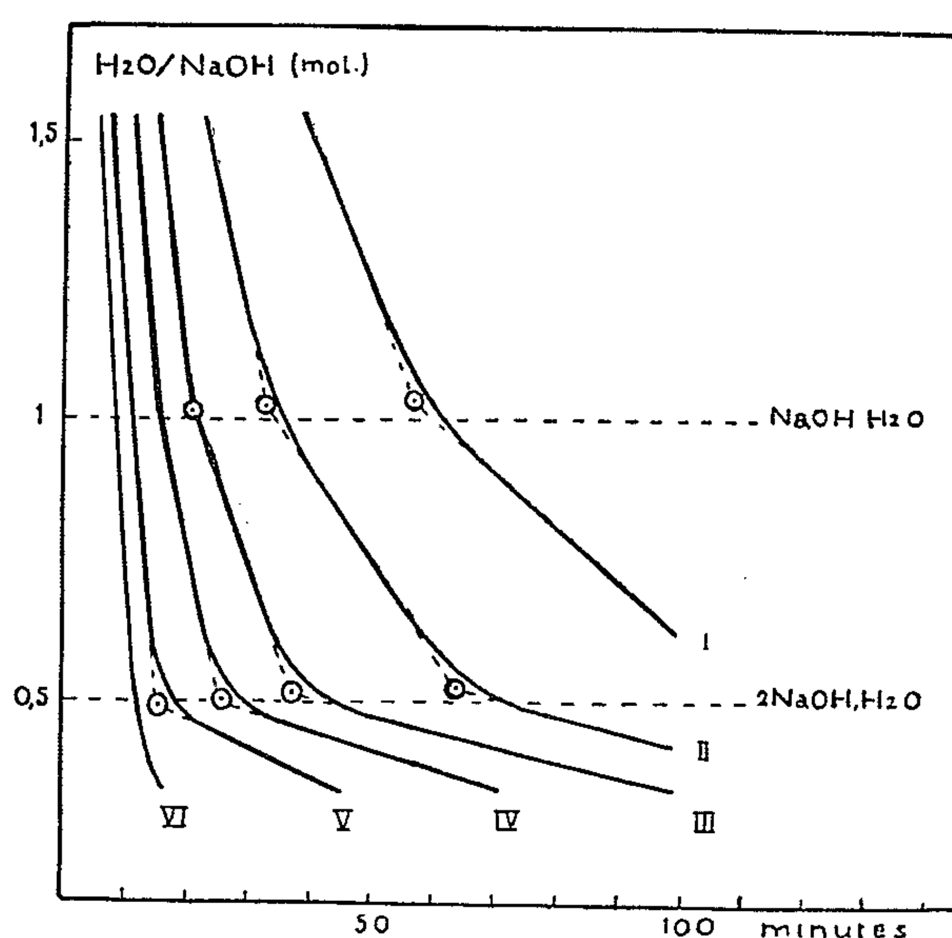


Fig. 1.

Sur l'ensemble des courbes II, III, IV et V, correspondant à des températures comprises entre 100 et 160° C, on relève une deuxième cassure, beaucoup plus nette, lorsqu'il reste une demi-molécule d'eau (*fig.* 1).

Ce changement de pente coïncide avec la disparition de la phase liquide; le solide qui subsiste a exactement la composition stœchiométrique de

([4]) Il s'agit d'une thermobalance réalisée par l'auteur.

l'hémihydrate (NaOH, 1/2 H_2O ou 2 NaOH, H_2O) si l'on tient compte de la carbonatation.

Sur la courbe VI correspondant à une température de 170° C, on ne relève aucune modification sensible de la pente lorsque la composition de l'hémihydrate est atteinte.

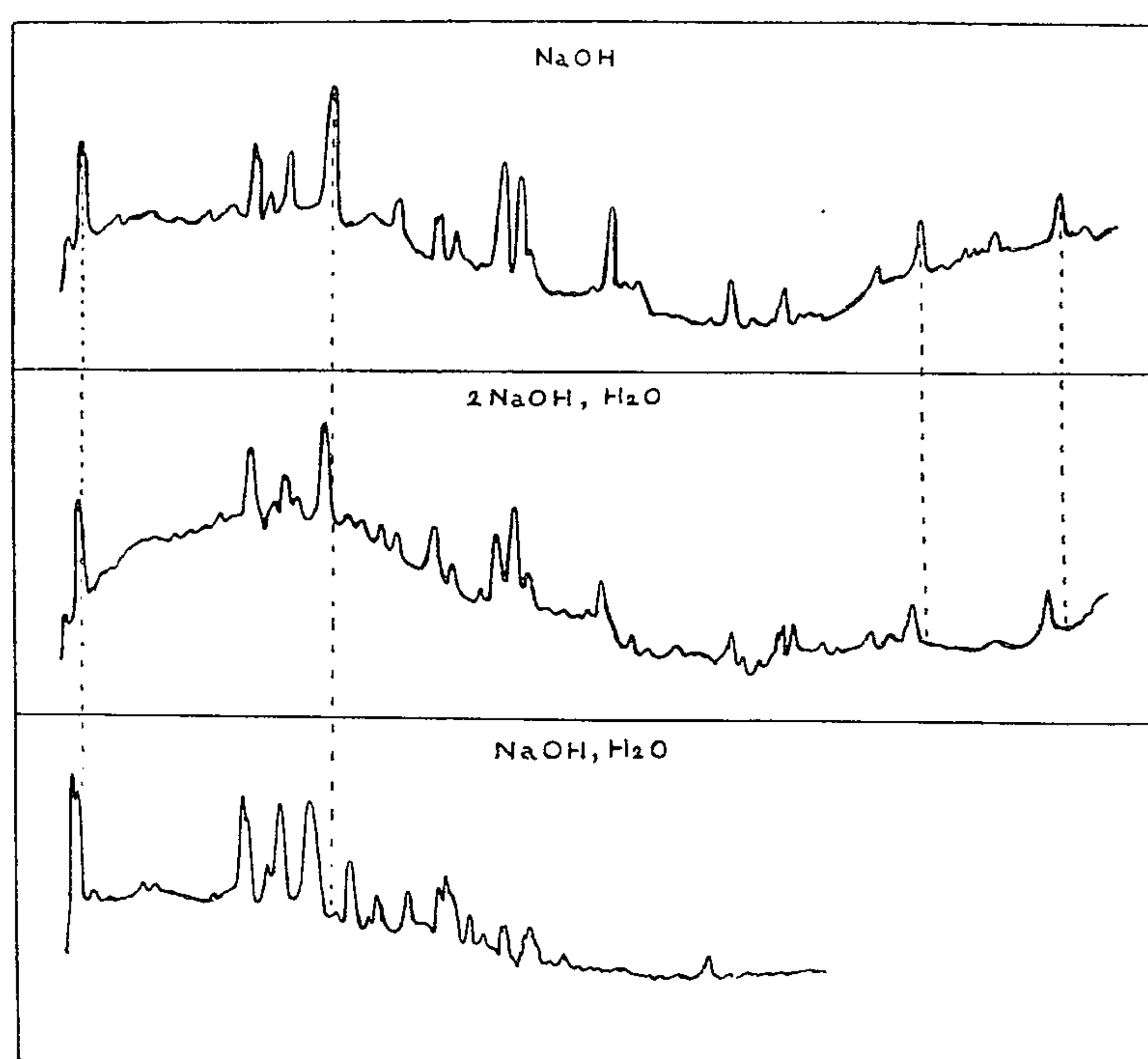


Fig. 2.

Une étude aux rayons X par la méthode Debye-Scherrer ([5]) montre que les réseaux cristallins de la soude anhydre et de l'hémihydrate présentent une grande analogie; cependant le diagramme correspondant à 2 Na OH, H_2O est nettement contracté (*fig.* 2). Pour certaines raies, la diminution de l'angle de Bragg dépasse 30′. L'accroissement des distances réticulaires qui en résulte s'explique par l'inclusion des molécules d'eau dans le réseau de la soude anhydre. On note également des inversions d'intensité relative et, pour l'hémihydrate quelques raies faibles supplémentaires.

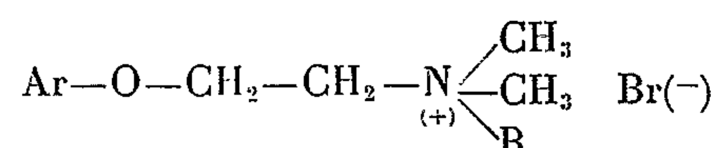
Sur le diagramme du monohydrate (*fig.* 2) on relève des modifications importantes correspondant à une perturbation beaucoup plus accusée du réseau de la soude.

([5]) Les clichés de rayons X ont été effectués au Laboratoire de M. le Professeur J. Jaffray. Les enregistrements des diagrammes ont été réalisés à l'aide d'un microphotomètre construit par M. le Professeur R. Rambaud et l'auteur.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse d'ammoniums quaternaires à fonction éther-oxyde de phénol.* Note de MM. **Jean-Albert Gautier, Jean Renault** et **Jean Rabiant**, présentée par M. Marcel Delépine.

Préparation d'une centaine de bromures de diméthylalcoylphénoxyéthylammoniums présumés antiseptiques au moyen de la brométhoxylation de divers phénols, suivie de quaternarisation des dérivés brométhoxylés par les amines tertiaires à chaîne alcoylée de longueur variable.

A l'occasion de recherches sur les antiseptiques organiques, nous avons entrepris d'associer dans une même molécule les fonctions phénolique — dont on connaît de longue date le caractère bactéricide — et ammonium quaternaire, support plus récemment reconnu de la même propriété. Cette tentative nous a conduits à préparer les bromures quaternaires du type :



où Ar représente divers noyaux phénoliques réputés antiseptiques et R des restes alcoylés aliphatiques variables (C_1 à C_{18}).

Nous nous proposons de rechercher si l'activité de ces substances est en relation avec le « coefficient phénol » du phénol originel, ou bien si elle est influencée par l'intervention des différents radicaux ammoniums, en fonction de leur chaîne alcoylée R.

Certains auteurs ont déjà, à l'aide de techniques diverses, isolé des ammoniums de même type [en particulier ([1]), ([2]), ([3]), ([4])], mais où le reste R excède rarement deux atomes de C.

Pour notre part, nous en avons préparé huit séries différentes correspondant respectivement aux éthers Ar—O— des phénols suivants : phénol; chloro-2 phénol; chloro-4 phénol; phényl-2 phénol; phényl-4 phénol; chloro-2 phényl-6 phénol; thymol, chloro-4 thymol.

Dans chaque série, nous avons obtenu la suite, généralement complète, des termes correspondant aux chaînes alcoylées R, en C_1, C_2, C_3, C_4, C_5, C_6, C_7, C_8, C_{10}, C_{12}, C_{14}, C_{16} et C_{18}; soit au total une centaine d'espèces chimiques presque toutes nouvelles, dont la description sera faite dans un autre Recueil.

Comme une même méthode peut être appliquée à la préparation de chacun

---

([1]) A. L. Rawlins, L. A. Sweet et D. A. Joslyn, *J. Amer. Pharm. Ass.*, 32, 1943, p. 11-16.

([2]) Ciba, Brevet anglais, août 1948, n° 607 222; Brevet suisse, mai 1949, n° 258 716.

([3]) D. Bovet, F. Depierre, S. Courvoisier et Y. de Lestrange, *Archiv. Intern. Pharmaco.*, 80, 1949, p. 172-188.

([4]) R. L. Jones, T. P. Metcalfe et W. A. Sexton, *Biochem. J.*, 45, 1949, p. 143-149.

des termes obtenus, c'est l'exposé de cette modalité de synthèse, de caractère très général, qui fait surtout l'objet de cette Note. Le point de départ en est le phénol libre, que l'on transforme au moyen du bromure d'éthylène en dérivé brométhoxylé; ce dernier est ensuite condensé avec l'amine tertiaire diméthylée. Nous décrirons successivement la bromoéthoxylation des phénols, la préparation des amines et la condensation finale.

1° *Brométhoxylation.* — La technique s'inspire de celle que Chr. Schmidt (5) a appliquée au bromoéthoxybenzène, avec quelques modifications portant surtout sur la proportion de réactifs, calculée pour éviter la formation du diéther $Ar.O.CH_2.CH_2.O.Ar$.

A une mol de phénol en solution alcoolique concentrée, on ajoute trois mol de $BrCH_2.CH_2Br$ et l'on porte à ébullition douce, au cours de laquelle on introduit, goutte à goutte et en agitant, un léger excès de C_2H_5ONa (1, 2 mol); il se précipite BrNa et on continue de chauffer jusqu'à destruction totale de l'éthylate (environ 3 h); on sépare BrNa par décantation et l'on récupère par distillation l'excès de bromure d'éthylène et l'alcool. Le dérivé brométhoxylé est dissous dans l'éther et, après lavage à la soude N (excès de phénol), isolé par distillation dans le vide. Rdt 40 à 50 % (70 à 80 % en tenant compte de la récupération des réactifs).

Les éthers bromés ainsi préparés forment des huiles denses ou des cristaux à bas point de fusion : la réactivité de l'atome Br s'y montre suffisante pour « quaternariser » aisément les amines tertiaires.

2° *Préparation des amines.* — Selon les facilités d'accès, les amines tertiaires sont obtenues soit par alcoylation de la diméthylamine, au moyen des bromures d'alcoyles, (méthode d'Hofmann), soit par diméthylation des alcoylamines primaires au moyen de $HCHO + HCO_2H$ (méthode d'Eschweiler-Clarke) (6).

3° *Condensation.* — La combinaison de l'amine tertiaire et du dérivé bromé-thoxylé s'effectue par chauffage en tube scellé de leur mélange (léger excès d'amine) sans intervention de solvant. La masse se solidifie par refroidissement et le bromure quaternaire est purifié par recristallisation dans l'éther-acétone. Le réglage de la température est essentiel à l'obtention d'un bon rendement (90° à 100° pendant 72 h dans le cas général). Rdt de la condensation = 80 à 95 % en produit pur.

Ces sels forment des cristaux (aiguilles ou paillettes) solubles dans l'eau, moins toutefois pour les termes à chaînes longues, qui tendent à donner des gels; la présence d'un atome de Cl dans le noyau phénolique accentue leur caractère hydrophobe. Ils sont diversement solubles dans les solvants organiques, sauf éther et éther de pétrole.

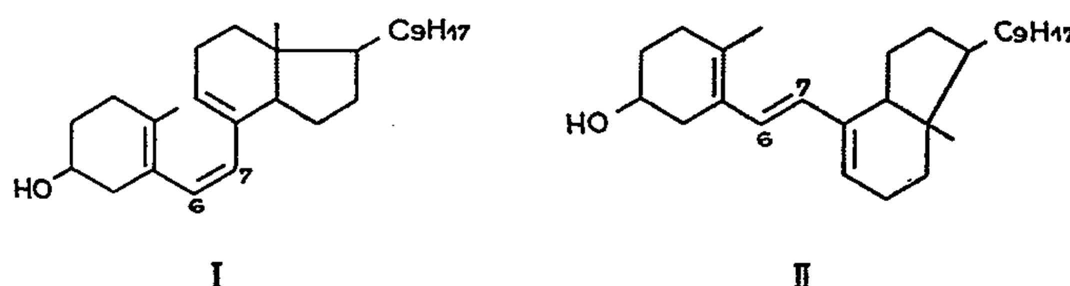
---

(5) *Ber. Chem. Gesells.*, 22, 1889, p. 3255.

(6) H. T. Clarke, H. B. Gillespie et S. Z. Weisshaus, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 1953, p. 4571.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Transformation photochimique du précalciférol en tachystérol.* Note de MM. **Léon Velluz**, **Gaston Amiard** et **Bernard Goffinet**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Dans la Note précédente ([1]), nous avons émis l'idée d'une isomérie *cis-trans* éthylénique en 6.7 entre le précalciférol, I, et le tachystérol, II. La lumière ultraviolette, considérée comme l'un des meilleurs agents d'isomérisation *cis-trans* éthylénique, devrait donc provoquer une certaine transformation du précalciférol en tachystérol. Nos expériences viennent confirmer cette prévision.



On irradie par une lampe plongeante à vapeur de mercure, à 0°, une solution éthérée à 2,5 % de précalciférol. En effectuant à intervalles réguliers des prélèvements pour la détermination du spectre ultraviolet, on constate (*fig.* 1) que l'absorption se déplace vers les grandes longueurs d'onde. Après quelques heures, on note une stabilisation du spectre qui présente alors deux maxima à 269 et 280 mμ, avec épaulement vers 293 mμ. On sait que le spectre caractéristique du tachystérol présente également deux maxima à 268 et 280 mμ et le même épaulement à 294 mμ ([2]).

Un tel mélange d'irradiation a été traité, selon A. Windaus ([3]), par l'anhydride citraconique.

La fraction neutre renferme les produits qui n'ont pas réagi. Elle est constituée en majeure partie de précalciférol que l'on caractérise par isomérisation thermique en calciférol. On obtient ainsi près de 40 % de ce dernier sous forme de dinitrobenzoate.

De la fraction acide contenant les produits de l'addition diénique, on sépare le tachystérol sous forme de son adduct citraconique, avec un rendement d'environ 30 % par rapport au précalciférol initial. Le traitement de cet adduct par l'anhydride acétique permet d'isoler la combinaison citraconique cristallisée de l'acétate de tachystérol, identique au produit déjà décrit par Windaus ([2]), F 164°, $[\alpha]_D^{20} + 75° \pm 1$ (chloroforme).

([1]) L. Velluz, G. Amiard et B. Goffinet, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2076.
([2]) A. Windaus, F. v. Werder et A. Luttringhaus, *Annalen*, 499, 1932, p. 188.
([3]) A. Windaus, O. Linsert, A. Luttringhaus et G. Weidlich, *Annalen*, 492, 1932, p. 231.

L'hypothèse selon laquelle le précalciférol et le tachystérol diffèrent par isomérie *cis-trans* éthylénique, en 6.7, est donc confirmée par la transformation photochimique du précalciférol en tachystérol et par le taux très notable de cette transformation.

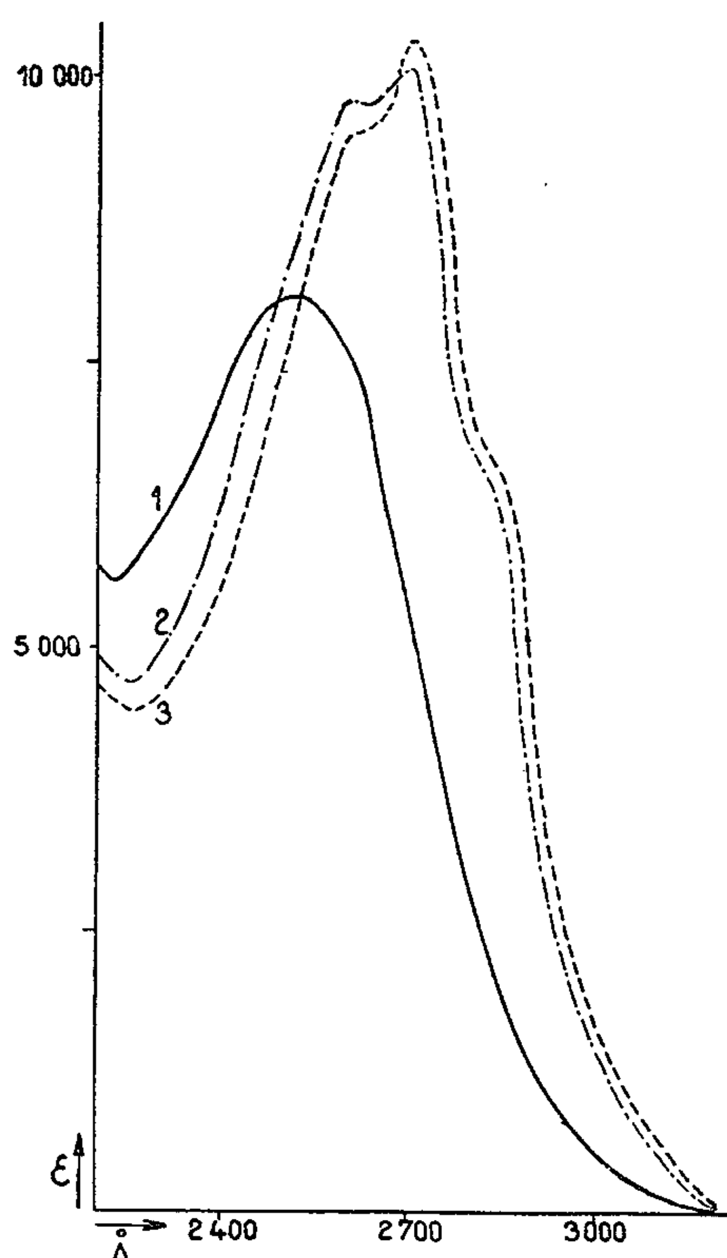


Fig. 1. — Spectres d'absorption ultraviolette des produits d'irradiation du précalciférol, déterminés en éther : 1, avant irradiation ; 2, après 1 h d'irradiation ; 3, après 2 h 30 mn d'irradiation d'une solution à 4,5 ‰.

En conclusion, le précalciférol apparaît, non plus comme un dérivé, mais comme le précurseur photochimique du tachystérol, au même titre qu'il est le précurseur immédiat du calciférol par voie purement thermique (4).

MINÉRALOGIE. — *Solubilité du quartz, dans des solutions de sels alcalins, sous pression au-dessus de la température critique.* Note (*) de MM. **Jean Wyart** et **Germain Sabatier**, présentée par M. Charles Mauguin.

On mesure à 500°C et sous une pression de 500 bars, la solubilité du quartz dans des solutions diluées de sels alcalins.

(4) L. Velluz, G. Amiard et A. Petit, *Bull. Soc. Chim.*, 1949, p. 501.

(*) Séance du 23 mai 1955.

Poursuivant nos expériences sur la solubilité du quartz, dans l'eau, dans des conditions « géologiques », nous avons étudié l'influence sur le phénomène de faibles quantités de divers sels alcalins.

La méthode suivie est identique à celle déjà employée dans le cas de l'eau pure ([1]), ([2]), qui est simplement remplacée par la solution saline. Tous les essais ont été effectués à 500° C sous une pression de 500 bars. La solubilité du quartz dans l'eau pure est alors de 0,60 par kilogramme d'eau. La solubilité est notablement plus petite que celle trouvée à 400° sous une pression de 500 bars ([2]) par suite de la plus faible densité de la vapeur.

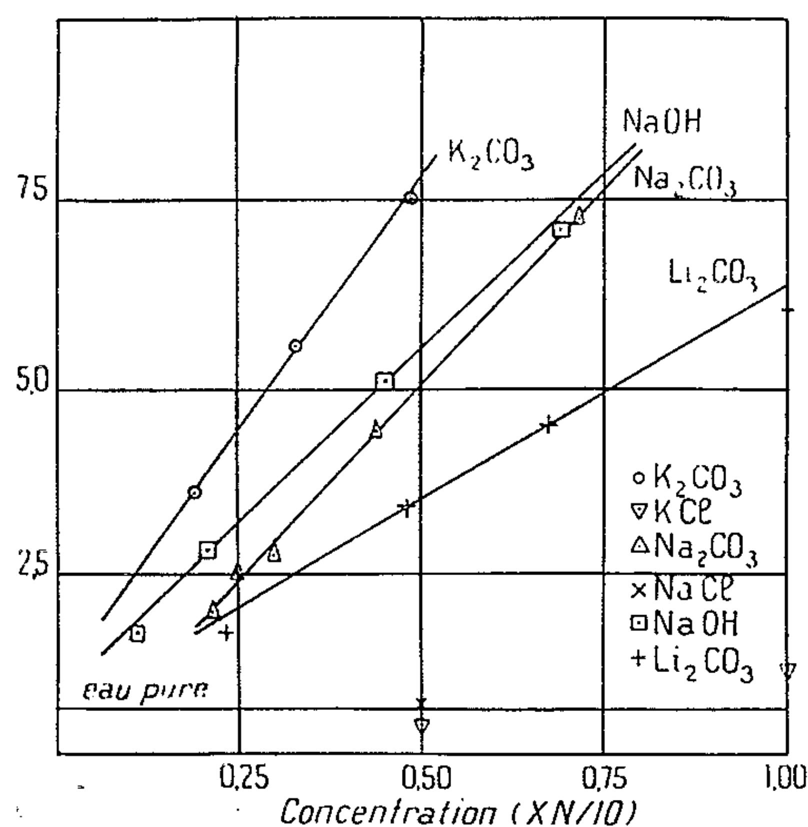


Fig. 1.

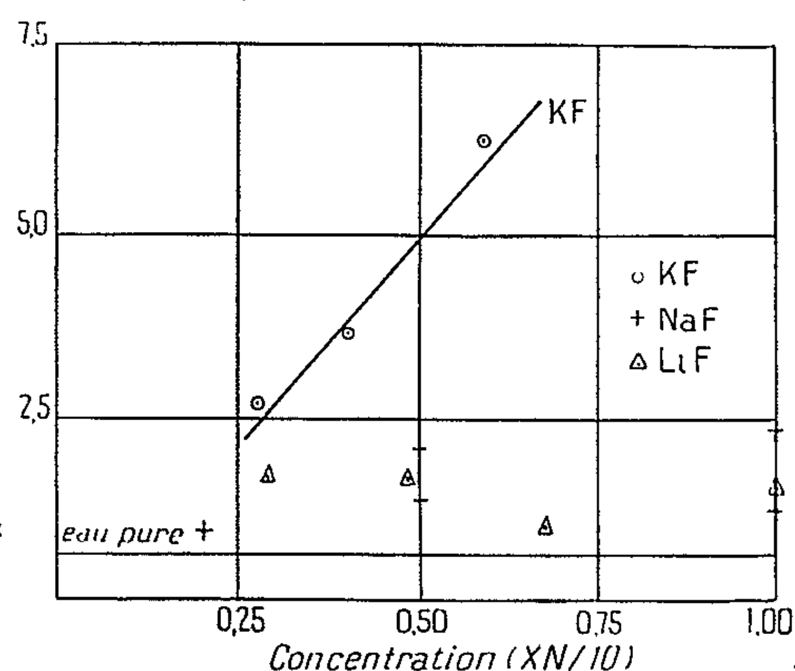


Fig. 2.

Dans une première série d'expériences, nous avons étudié l'action des carbonates alcalins. Les résultats sont traduits dans les figures 1 et 2 avec, en ordonnées, les solubilités en grammes par kilogramme de vapeur; en abscisses, les concentrations en sels exprimées en atomes-grammes du cation par kilogramme de vapeur. Comme on pouvait s'y attendre, la solubilité du quartz est fortement accrue, même pour des solutions très diluées. Dans le domaine de concentration étudié, la solubilité est sensiblement proportionnelle à la concentration du sel; elle croît, d'autre part, régulièrement lorsqu'on passe du lithium au sodium, puis au potassium. Enfin, si l'on remplace le carbonate par l'alcali, la solubilité varie peu comme on peut le voir en comparant les valeurs obtenues pour la soude et le carbonate de sodium.

([1]) *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 702.

([2]) *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 1905.

Ainsi, avec une solution N/20 de carbonate de potassium, la solubilité du quartz est 13 fois plus grande que dans l'eau pure. Si l'on admet que la silice passe en solution, dans l'eau pure, sous la forme de molécules $Si(OH)_4$, l'accroissement de solubilité observé en milieu alcalin peut s'expliquer par la formation supplémentaire d'ions du type $SiO(OH)_3^-$ et $SiO_2(OH)_2^{2-}$, ayant la forme tétraédrique. Par contre, si le remplacement dans ces tétraèdres de l'ion OH^- par Cl^-, notablement plus gros, est impossible (il n'existe pas de chlorosilicate), la solubilité ne doit pas différer notablement de celle observée dans l'eau pure. Effectivement, on peut voir sur la figure 1 que les points expérimentaux correspondant aux chlorures de sodium et de potassium ne s'écartent guère de la droite horizontale qui correspond à l'eau pure.

Les fluorures doivent avoir, au contraire, un comportement analogue à celui des alcalis, puisque l'ion fluor peut jouer le rôle de OH^-. C'est bien ce qu'on observe dans le cas du fluorure de potassium (*fig.* 2) qui, à concentration égale, augmente la solubilité du quartz dans les mêmes proportions que le carbonate de sodium. En présence des fluorures de lithium et de sodium, la solubilité du quartz est encore plus élevée que dans l'eau pure, mais il apparaît quelque complication : la solubilité cesse de croître régulièrement avec la concentration en sel, et les mesures ne sont plus reproductibles.

Peut-être faut-il admettre que ces sels, déjà très peu solubles à température ambiante, quand on compare cette solubilité à celle du fluorure de potassium, sont encore moins solubles à chaud et que, dans les conditions de pression et de température réalisées, la saturation en sel est atteinte pour des concentrations très faibles. Les fluctuations observées pourraient alors s'expliquer par des degrés différents de sursaturation en sel.

En résumé, ces expériences montrent que le quartz déjà soluble dans l'eau pure, sous pression, à température élevée, l'est encore bien plus en présence de solutions, même très diluées, de sels abondants dans la nature comme les carbonates ou les fluorures alcalins. Cette solubilité est maxima en présence de sels de potassium. Puisque d'autre part, dans le cas des carbonates, la solubilité croît régulièrement avec la teneur en sel, il faut admettre que ces sels, en présence de silice, sont solubles jusqu'à des concentrations au moins égales à N/10. Il semble hors de doute que le transport des alcalins, sous cette forme, doit jouer un grand rôle dans la nature, notamment dans la granitisation des sédiments.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Cristallisation du polytéréphtalate d'éthylène glycol.* Note (*) de MM. **Charles Legrand** et **Jean Coste**, présentée par M. Maurice de Broglie.

L'organisation macromoléculaire du polytéréphtalate d'éthylène glycol a été étudiée par diffraction de rayons X sur des échantillons ayant subi des traitements thermiques à des températures comprises entre 80 et 260° C. Les résultats confirment ceux qui ont été obtenus par dilatométrie cubique.

Lorsque le polytéréphtalate d'éthylène glycol à l'état fondu est extrudé sous forme d'un film d'épaisseur : 0,15 mm, il est possible d'obtenir par trempe à 0° C un produit qui révèle une structure amorphe et non orientée : le diagramme de diffraction de rayons X montre un halo faible vers 10,5 Å, et un halo intense dont le maximum correspond à 4,40 Å; le résultat est en accord en particulier avec ceux de D. V. N. Hardy et W. A. Wood (1).

Nous avons étudié, en fonction de la température, le comportement d'échantillons d'un film obtenu avec un polytéréphtalate d'éthylène glycol de viscosité intrinsèque 0,60. Les échantillons ont été maintenus à des températures comprises entre 80 et 260° C puis trempés rapidement à 0° C.

Une étude de leur dilatation cubique a montré que, au-dessus de 80°, ces échantillons subissent au cours du temps une contraction notable suivie d'une contraction beaucoup plus faible.

La première phase du phénomène correspond à une cristallisation qui a pu être mise en évidence par analyse thermique différentielle; cette durée a été choisie comme temps de traitement des échantillons à la température de recuit.

Les diagrammes de diffraction de rayons X ont été exécutés à la température ordinaire avec une chambre plane dans laquelle le film photographique et l'échantillon sont placés sous vide (2).

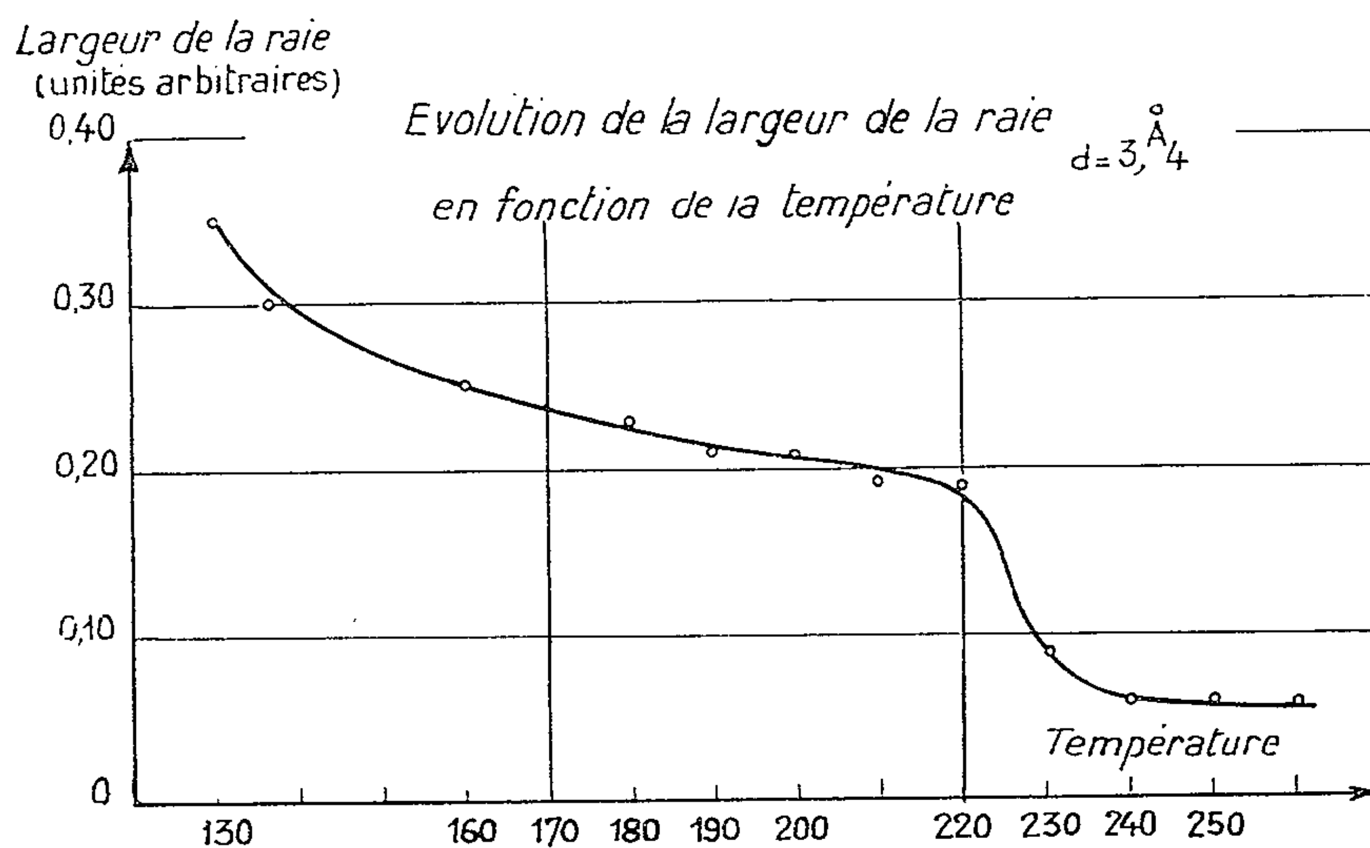
Au-dessous de la température de 80° C l'aspect du diagramme amorphe ne change pas, tout au moins pour des durées de recuit n'excédant pas 1000 h. Mais au-dessus de cette température de transformation le halo fait place à trois raies d'abord assez larges et floues qui se précisent lorsque la température évolue de 90 à 200° C (distances réticulaires : 3,40 3,90 et 5,15 Å). Quand on approche de 200° C, la distance réticulaire correspondant à l'interférence externe diminue légèrement pour

(*) Séance du 23 mai 1955.

(1) *Nature*, 159, 1947, p. 673.

(2) C. Legrand et H. Gervais, *Bull. Soc. Franç. Minér. Crist.*, 77, 1954, p. 759.

atteindre 3,35 Å. L'interférence interne tend à se résoudre en deux interférences distinctes qui peuvent être mesurées quand on atteint la température de 230° C. Leurs distances réticulaires sont 5 et 5,40 Å. A partir de 220° C, les interférences deviennent beaucoup plus nettes et le fond continu devient relativement moins important. Si l'on sépare arbitrai-



rement les raies « cristallines » du fond continu, il est possible d'estimer la demi-largeur de la raie la plus externe. La variation de ce paramètre en fonction de la température est représentée par la courbe ci-contre qui montre effectivement vers 220° une variation brusque de l'organisation moléculaire du polymère, pour lequel les chaînes ne présentent aucune orientation particulière dans le plan du film échantillon.

Les variations de volume spécifique en fonction du temps et de la température ont été également étudiées en utilisant des dilatomètres classiques à tige, ainsi que la densité à 30° C par la méthode du tube à gradient (3). La durée de cristallisation primaire est de l'ordre de 150 h à 85° et décroît brusquement avec la température jusque vers 140°. On observe ensuite dans la courbe un minimum très aplati et une nouvelle croissance à partir de 220° C. De même la courbe de densité en fonction de la température de recuit met en évidence trois zones avec une brusque variation au passage de la température de 220° C qui correspond au début de la zone de fusion.

Ces observations sont confirmées par les clichés de diffraction qui montrent une organisation qui progresse lentement jusqu'à la température de 220° C, puis beaucoup plus rapidement dans la zone de fusion.

Ce processus de cristallisation facilement observable dans le cas du

(3) J. Coste, *Thèse*, Paris, 1955.

polytéréphtalate d'éthylène glycol ne semble pas spécifique de ce type de polymère. Il semble assez général mais, dans certains cas, son étude peut être entravée par des vitesses de cristallisation élevées qui rendent difficile l'obtention du polymère sous forme amorphe.

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Structure cristalline de l'acide sulfurique.* Note de M. **Roger Pascard**, transmise par M. Charles Mauguin.

SO_4H_2 fond à 10°4. Les cristaux ont été obtenus en amorçant la cristallisation d'un liquide de composition aussi voisine que possible de la composition stœchiométrique; on obtient ainsi de fines aiguilles de symétrie monoclinique, allongées suivant l'axe $\vec{b}$.

Pour prévenir l'hydratation, le cristal a été maintenu durant la pose des clichés à — 160° environ dans un courant d'azote froid provenant d'un bouilleur à azote liquide.

Nous avons enregistré à la chambre de Weissenberg (rayonnement $CuK\alpha$),

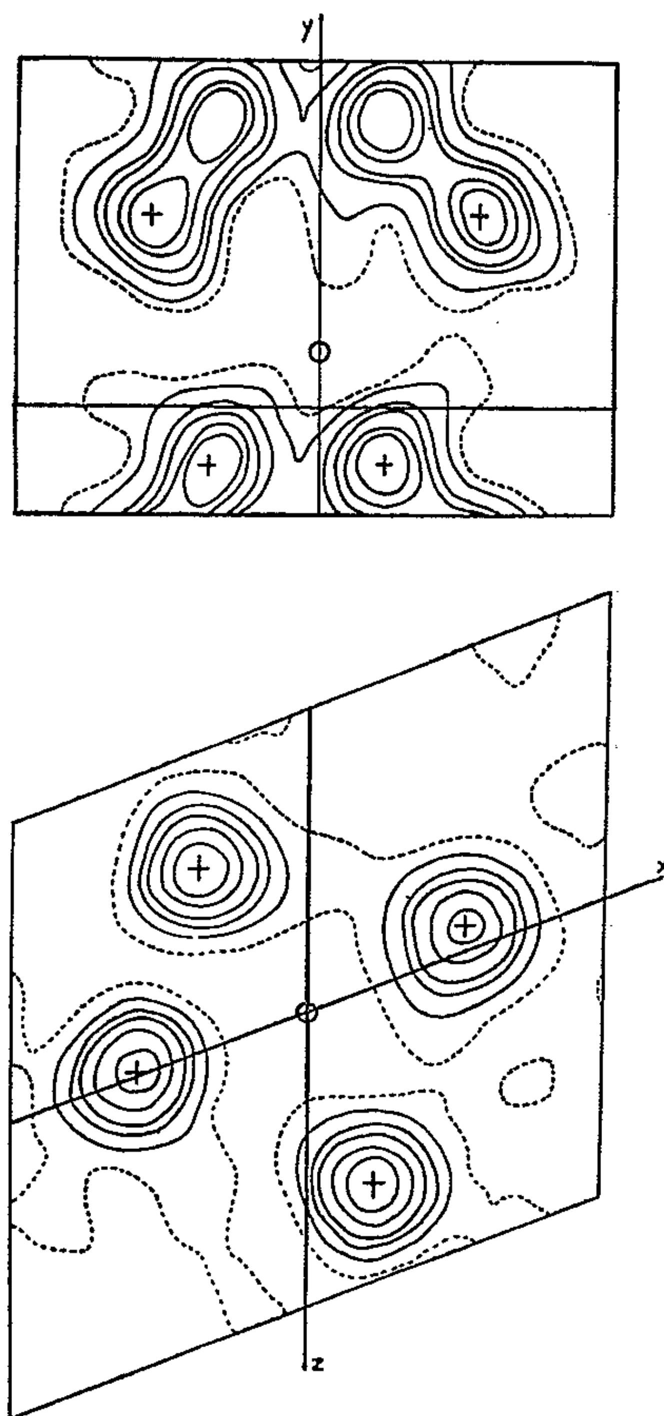


Fig. 1.

les équateurs (*hol*), (*hko*) et les strates correspondantes, la dernière série étant effectuée sur un cristal coupé convenablement orienté.

La maille élémentaire est définie par les paramètres suivants $a = 8,54$ Å, $b = 4,70$ Å, $c = 8,14$ Å, $\beta = 111°25'$; elle contient 4 mol ce qui donne une densité de 2,14 alors que la densité du liquide est de 1,83.

Les réflexions (*hkl*) ne s'observent que pour $k + l = 2n$ et celles de la zone (*hol*) que pour $h = 2n$, $l = 2n$. Ces conditions ne permettent pas de choisir entre les deux groupes A*a* et A2/*a*.A2/*a*, qui contient huit positions générales ne peut *a priori* convenir, mais ces positions se réduisent à quatre si un des trois axes binaires du tétraèdre SO_4, supposé parfait, coïncide avec l'axe binaire du groupe. On verra que la structure est en fait pseudocentrosymétrique, cette condition étant presque réalisée.

La structure a été résolue en projection par l'interprétation de la projection xz de la fonction de Patterson. Cette fonction a été ensuite calculée dans trois dimensions pour obtenir la coordonnée y.

Des séries de Fourier successives appliquées aux deux équateurs (*hol*) et (*hko*), ont fourni les coordonnées définitives. Les projections de la densité électronique sont représentées sur la figure 1. On notera que l'une possède pratiquement un centre de symétrie et l'autre un axe binaire vertical, relatifs à la pseudocentrosymétrie dont nous avons parlé. Le calcul de la série de Fourier dans trois dimensions n'a apporté aucun changement aux positions atomiques :

	S.	O_1.	O_2.	O_3.	O_4.
$\frac{x}{a}$	0,000	0,137	− 0,092	− 0,140	0,058
$\frac{y}{b}$	0,072	0,275	− 0,082	0,273	− 0,082
$\frac{z}{c}$	0,000	− 0,017	− 0,155	− 0,000	0,163

$SO_1 = 1,55$ Å, $SO_2 = 1,42$ Å, $SO_3 = 1,52$ Å, $SO_4 = 1,43$ Å.

On retrouve bien deux groupes de liaisons S—O, quoique la différence soit moins grande que dans d'autres structures faisant également intervenir des tétraèdres SO_4, où elle atteint 0,2 Å (¹).

Deux des distances Oxygène-Oxygène intermoléculaires sont anormalement courtes : $O_1O_4^* = 2,64$ Å, $O_3O_2^* = 2,87$ Å, On a admis qu'elles représentaient des liaisons hydrogène.

La structure se trouve ainsi constituée par des feuillets de tétraèdres SO_4.

(¹) R. Westrik et C. H. Mac Gillavry, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, 60, 1941, p. 9-10; *Acta Cryst.*, 7, 1954, p. 764.

La cohésion à l'intérieur des feuillets est assurée par des liaisons hydrogène. Un tel feuillet est représenté sur la figure 2.

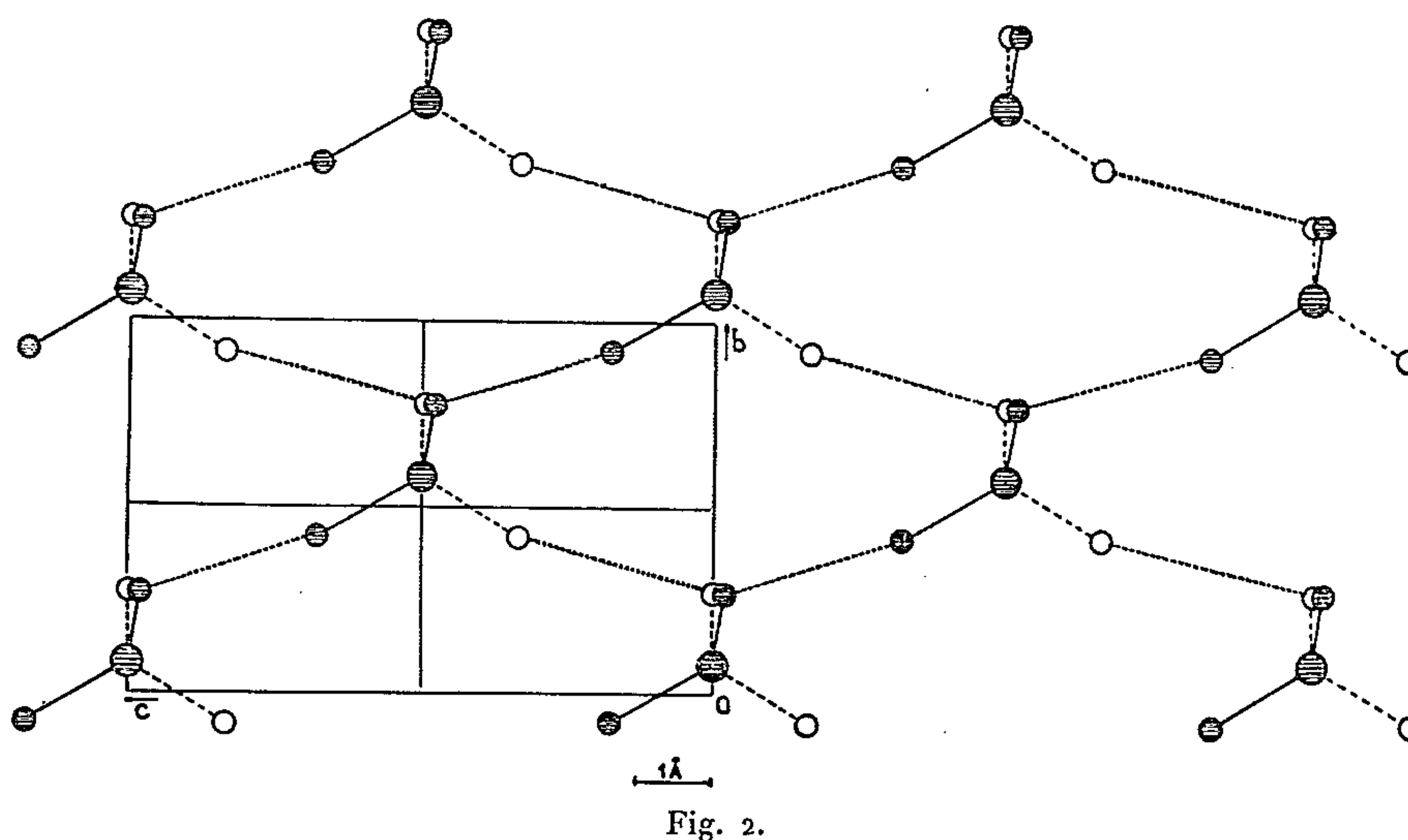


Fig. 2.

GÉOLOGIE. — *Surface topographique de la Craie et direction des axes tectoniques dans la Région parisienne.* Note de M. **Robert Soyer**, présentée par M. Charles Jacob.

Le principal essai de reconstitution de l'allure des axes tectoniques du Bassin de Paris remonte à 1890. Il est dû à G. F. Dollfus [1], qui a adopté le sommet de la Craie comme surface de référence, la plupart des assises nummulitiques subissant trop de variations d'extension, d'épaisseur et de faciès, pour être utilement employées. Si le raccordement des plis reconnus dans la région parisienne avec ceux de l'Ouest ne présente pas de difficulté, il n'en est pas de même vers l'Est, où la couverture tertiaire épaisse et peu accidentée masque l'allure du tréfond; aucun des essais de rattachement aux plis orientaux tentés jusqu'à ce jour n'est satisfaisant.

Le nombre de cotes connues du sommet de la Craie étant maintenant bien supérieur, et leur répartition plus régulière, j'ai cherché à reconstituer l'allure tectonique du toit du Campanien dans la partie de l'Ile-de-France couvrant les Feuilles de la Carte géologique au 80 000e : Paris 48, Meaux 49, Melun 65 et Provins 66. On dispose dans ces limites de 306 cotes, dont 251 reconnues par sondages, 38 signalées sur carte et 27 calculées par encadrement avec des cotes fournies par des forages dont les coupes sont comparables pour la couverture tertiaire. Une carte dressée à partir de ces cotes montre des changements très importants dans la direction

(1) *Bull. Serv. Carte Géol. de la France*, **2**, n° 14, 1890-1891.

des axes et révèle une virgation vers le Nord-Est bien plus accusée qu'on pouvait le penser. Ces axes se disposent du Nord au Sud.

Anticlinal du Bray. — Son parcours est bien connu jusqu'à Dammartin-en-Goële, mais la Faille du Bray se prolonge jusqu'à Vémars. Il passe ensuite par Étrépilly et se dirigerait, par Bois-Belleau et Courtagnon, en direction de la Montagne de Reims.

Synclinal de la Seine. — Par Pontoise (Craie à — 40); Saint-Denis (— 103); Aulnay-sous-Bois (— 106); Meaux (— 50); Reuil-en-Brie (— 8); Château-Thierry (41).

Anticlinal de Beynes-Meudon. — Ne subit aucune modification entre Beynes et Saint-Maur, mais s'atténue rapidement à l'Est et disparaît vers Dammartin-sur-Tigeaux.

Synclinal de l'Eure. — Tracé sans changement jusqu'à la fosse de Juvisy (— 98), mais au lieu de se poursuivre vers Melun, il traverse la forêt de Sénart (— 92); Grisy-Suisnes (— 54); Coulommiers (— 47) et se poursuit vers Condé-en-Brie.

Anticlinal du Roumois. — Par Rochefort-en-Yvelines (130), la vallée de la Remarde (80 à 50); Marolles (— 19); Ormoy (20); s'ennoie au Nord de Mormant.

Synclinal de la Risle. — Par Saint-Martin-de-Brétencourt (54); la Forêt-le-Roi (48); la Ferté-Alais (— 40), le Nord de Melun (— 35); Crisenoy (— 40); il disparaît à Mormant.

Anticlinal d'Aunay-sur-Iton. — Parallèle à la Seine dans la Bassée; Donnemarie-en-Montois (120); Saint-Nicolas-la-Chapelle (142); Plessis-Barbuise (136).

Synclinal de Nonancourt. — Emprunté par la vallée de la Seine entre Bray-sur-Seine et Pont-sur-Seine. La Craie étant décapée, l'allure synclinale est confirmée par la cote du contact du lambeau sparnacien de la Saulsotte, sur la rive droite de la Seine (105), et sur la rive gauche, par celle du contact au Nord du Parc du Pont (180).

Anticlinal de Gamaches. — Il n'apparaît qu'à l'extrême Sud-Est de la Feuille 66, où il relève la Craie à 195 m au Sud du Parc du Pont.

La disparition vers l'Est de l'axe du Roumois et du synclinal de la Risle ne laisse subsister, sous la Brie, que le flanc Nord de l'axe d'Aunay-sur-Iton, dont l'axe de Montpothier serait le prolongement oriental, sur lequel les cotes de la Craie décroissent régulièrement du Sud-Est au Nord-Ouest, vers le fond du synclinal de l'Eure, où la Craie est à — 50 : Montpothier (120); Saint-Martin-Chennetron (86); Voulton (91); Saint-Hilliers (76); Pécy (13); Vaudoy (— 37). Un seuil reconnu à Coutevroult (— 36) fait encore sentir l'influence de l'axe de Meudon, car plus au Nord la Craie retombe à — 47 à Montry.

On peut conclure de l'allure générale des axes tectoniques de la région parisienne :

1° qu'ils abandonnent la direction armoricaine sur le méridien de Paris où s'alignent les fosses de Saint-Denis, Juvisy et la Ferté-Alais;

2° qu'ils adoptent ensuite un tracé Ouest-Est jusqu'au méridien de 0,50 g Est, pour épouser la direction Nord-Est jusqu'à la limite des Feuilles de Meaux et Provins;

3° qu'un certain nombre d'axes s'ennoient suivant cette ligne de rebroussement; leur existence ne se fait plus sentir que par quelques irrégularités

du tracé des courbes de niveau. Il y a lieu toutefois de tenir compte du nivellement qui a dû s'opérer dans la partie centrale de l'Ile-de-France, et masquer leurs prolongements orientaux, lors de la phase d'émersion et d'érosion du Crétacé terminal.

OCÉANOGRAPHIE BIOLOGIQUE. — *Deux nouvelles formations organogènes construites en Méditerranée occidentale.* Note de M. **Roger Molinier**, présentée par M. Louis Fage.

Les formations organogènes récifales à base d'organismes calcaires ont déjà fait l'objet de nombreux travaux concernant leur biologie et leur localisation dans le bassin occidental de la Méditerranée. Dans le cadre des études biologiques que je poursuis sur les rivages du Cap Corse, j'ai récemment observé deux nouvelles formations organogènes construites par des Algues calcaires, auxquelles je donne respectivement les noms de « bourrelets à *Corallina mediterranea* et *Lithothamnium lenormandi* » et « corniches de Mélobésiées à base de *Lithophyllum incrustans* ».

1. *Bourrelets à* Corallina mediterranea *et* Lithothamnium lenormandi. — Sous le rocher de Porticciolo, sur la côte orientale du Cap Corse, une large fente de rocher perpendiculaire au rivage présente deux parois en surplomb se faisant face, constituant un biotope semi-sciaphile et portant chacune une corniche saillante de *Tenarea tortuosa*.

Sous ces corniches, apparaissent des bourrelets massifs, constitués à première vue par des Corallines. Les Corallines, qui se développent en grande densité dans cette station, retiennent dans les ramifications de leurs thalles calcaires, des quantités d'éléments détritiques apportés par la mer. Ces éléments sont cimentés par l'Algue encroûtante *Lithothamnium lenormandi* et il se forme ainsi des bourrelets de la grosseur du poing qui s'anastomosent les uns aux autres et s'organisent en méandres plus ou moins complexes. On observe, dans la masse même de cette formation, un processus de cimentation analogue à ce que l'on remarque dans les autres types de formations organogènes construites superficielles (*Tenarea* et Vermets). L'ensemble constitue une formation consolidée et résistante donnant, à la cassure, l'aspect d'une véritable roche.

A l'intérieur même des bourrelets, on remarque le Sipunculide *Physcosoma granulatum*, que l'on retrouve également abondant dans les corniches de *Tenarea* et de Vermets, et de nombreux tests du Foraminifère *Polytrema corallinum*, pris dans la masse au fur et à mesure du développement des Algues. Ce Foraminifère est d'ailleurs très abondant à la base des Corallines vivantes, à la surface des bourrelets.

La faune est essentiellement infralittorale et l'on y trouve des espèces

très fréquentes partout ailleurs dans les peuplements de la roche littorale : les Mollusques *Gibbula turbinoïdes*, *Calliostoma striata*, *Fissurella greca*, *Acanthochiton fascicularis*; les Crustacés *Eriphia spinifrons*, *Pilumnus hirtellus*, *Acanthonyx lunulatus*; les Hydraires *Sertularella fusiformis* f. *lagenoïdes* et *Aglaophenia pluma*; des Annélides diverses avec de nombreux tubes de Serpules. La flore est relativement pauvre : en dehors de *Corallina mediterranea* et *Lithothamnium lenormandi* dominants, on remarque *Lithophyllum incrustans*, *Jania rubens*, *Valonia macrophysa*, *Dilophus faciola*, *Gastroclonium clavatum*.

J'ai récemment retrouvé une formation analogue sur le littoral près de Marseille, dans la calanque de Sormiou, et il est probable que ce type de formation organogène construite est représenté en bien d'autres points de nos côtes. Il s'agit de formations nettement infralittorales, se développant en dessous du niveau moyen de la mer à des profondeurs variant de — 0,50 à — 1,50 m.

2. *Corniche de Mélobésiées à base de* Lithophyllum incrustans. — Au Sud de la marine de Farinole, sur la côte occidentale du Cap Corse, la côte est constituée par un grès que la mer attaque en y formant des terrasses érosives larges d'environ 50 cm et subhorizontales. Dans les secteurs soumis à une forte insolation, ces terrasses sont recouvertes par des encroûtements isolés et de faible épaisseur de *Vermetus cristatus*; leur frange battue par les vagues est densément peuplée de Cystoseires. Dans les secteurs soumis à des conditions de milieu semi-sciaphiles (fentes larges de rochers), les Vermets sont remplacés par de denses bourrelets de *Tenarea* et les Cystoseires disparaissent, la frange battue des terrasses érosives étant recouverte par d'importants massifs de Mélobésiées se développant, par endroits, en véritables corniches saillantes. L'Algue qui prédomine dans l'édification de ces corniches est la Mélobésiée *Lithophyllum incrustans*, à la surface de laquelle on aperçoit de très nombreux orifices de galeries de l'Annélide Polychète *Polydora armata*, vivant en symbiose avec l'Algue. *Corallina mediterranea* et *Lithothamnium lenormandi* participent aussi, bien qu'en faible proportion, à l'édification de cette corniche. A la cassure, l'ensemble de la formation présente l'aspect d'une roche très résistante, avec le même processus de cimentation dont il a été précédemment question. Dans la masse, on observe, comme dans les bourrelets de Corallines, de nombreux tests du Foraminifère *Polytrema corallinum*, et de nombreux individus du Sipunculide *Physcosoma granulatum*.

La corniche, qui atteint une amplitude horizontale de 20 à 30 cm environ et une épaisseur d'une vingtaine de centimètres, est infralittorale. Mais sa partie supérieure, horizontale, est souvent émergée par mer basse, ce qui explique que l'on y retrouve quelques rares éléments faunistiques

habituels aux biotopes du niveau inférieur de l'étage mésolittoral, tels que les Mollusques *Patella aspera* et *Middendorfia caprearum*. L'ensemble de la formation, étant constitué par l'Algue encroûtante *Lithophyllum incrustans*, n'offre pas à la faune le même abri que les frondaisons des Corallines des bourrelets précédemment décrits. On y observe, dans les cavités, toute une faune d'Annélides diverses et, sous le surplomb de la corniche, un peuplement sciaphile à tendances coralligènes. Notons également, en grande abondance, l'Hydraire *Sertularella fusiformis* f. *lagenoides*.

Cette formation paraît nettement différente de celle décrite par Lami [1] des cuvettes intertidales de l'Atlantique sous le nom de « micro-atolls et micro-récifs frangeants de *Lithophyllum incrustans* ». Grâce à M. P. Huve, j'ai pu examiner des fragments de ces micro-récifs. Ils se présentent sous un aspect beaucoup moins compact et ne montrent pas de processus de cimentation et de consolidation analogues à ceux que l'on observe dans la corniche saillante de Farinole.

Ces deux nouvelles formations s'intègrent donc bien dans le cadre des formations organogènes d'origine biologique déjà décrites en Méditerranée occidentale, et le but de cette Note était d'en donner un aperçu préliminaire. Leur étude du point de vue écologique, biologique, et biocœnotique, appellera des développements ultérieurs.

MÉTÉOROLOGIE. — *Sur la constitution et l'activité glaçogène des noyaux de congélation atmosphériques*. Note de M. **Guy Soulage**, présentée par M. Charles Maurain.

Les noyaux de congélation de l'atmosphère sont en général des agglomérats de substances diverses. Celles-ci ne sont pas toutes douées d'activité glaçogène mais ont parfois une influence sur la partie active du noyau. Ainsi, lorsque des noyaux s'enrobent complètement d'une goutte d'eau, par condensation, ils n'amorcent sa congélation que pour une dilution assez grande de la solution la constituant.

Les noyaux de congélation atmosphériques actifs à des températures supérieures à — 25° C sont des grains de matière partiellement hygroscopiques, sans faciès cristallin et de diamètre moyen compris le plus souvent entre quelques microns et 25 μ [1]. Brisés au moyen d'un micromanipulateur, ils présentent plusieurs grains de diamètre supérieur ou égal à environ 1 μ et des grains plus petits de quelques dixièmes de micron ou moins, particulièrement sur l'emplacement du noyau lors de son bris. Une humidification à température inférieure à la température critique

---

(1) *Revue algologique*, 6, fasc. 2, 1932.

(1) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 74.

d'action du noyau primaire dissout les petits grains dans des gouttelettes d'eau de quelques microns de diamètre qui ne se congèlent pas et fait apparaître en général sur un seul des gros grains un cristal de glace. Les gros grains similaires s'enrobent d'eau dont ils n'amorcent pas la congélation. Parfois la glace n'apparaît sur aucun des grains mais nous ne pensons pas que ce fait constitue un troisième cas, car des morceaux du noyau primaire pouvant contenir la partie active restent, au cours de chaque opération, accrochés à l'outil du micromanipulateur ou sont projetés hors du champ d'observation du microscope.

La dissection des morceaux actifs a été poursuivie jusqu'à la limite de fragmentation de l'appareil de micromanipulation. Nous avons ainsi extrait des noyaux de congélation captés dans l'atmosphère des noyaux plus petits ayant un diamètre de l'ordre du micron. Ces derniers ne présentaient pas au microscope optique de contour cristallin et agissaient comme noyaux de congélation à la température critique d'action du noyau primaire.

Nous avons observé les phénomènes ci-dessus pour tous les noyaux que nous avons réussi à briser (12 sur 18 noyaux soumis à une dissection). Il nous paraît possible d'en déduire pour les noyaux de congélation les hypothèses suivantes :

1. Les substances figurant dans les noyaux qui se dissolvent lors de la condensation ne jouent pas de rôle actif dans la congélation de l'eau en l'absence de substance non dissoute ou insoluble.

2. La matière insoluble ou difficilement soluble qui reste à l'état solide après la condensation ne possède qu'un nombre réduit de sites favorables à la formation d'un germe de glace (nous n'en avons trouvé qu'un, mais on ne peut exclure qu'il en existe parfois plusieurs dans un même noyau) ou bien est constituée par un agglomérat de substances diverses contenant un grain de matière glaçogène.

Cette dernière hypothèse paraît devoir être la plus valable. En effet, les particules constituant l'aérosol atmosphérique soumises à des processus de coalescence ne se présentent pas en général, ainsi que l'a indiqué Junge [2], comme des grains d'une seule matière mais comme des agglomérats de substances diverses. Ces agglomérats peuvent être produits, d'ailleurs, très souvent, par des processus autres que des coalescences : ils peuvent se former à la frontière des nuages lors de l'évaporation de gouttes d'eau ou de cristaux de glace ayant capté de nombreuses particules au cours de leur vie.

Le fait que les noyaux de congélation soient partiellement solubles et ne présentent une activité glaçogène que par une petite partie de la

(2) *Archiv Met., Geophys. Biokl.*, A, 5, 1952, p. 44-55.

matière qui les constitue est important, car il permet d'expliquer au moins une forme de désactivation des noyaux. Nous avons observé que certains noyaux, après avoir plusieurs fois produit de la glace sans condensation préalable apparente d'eau liquide, n'agissaient plus par la suite que dans des gouttes d'eau d'une certaine grosseur. Ils restaient dans des gouttes de volume inférieur sans amorcer leur congélation, le noyau paraissant ainsi inactif. Mais la goutte condensée par le noyau est une goutte saline. L'inaction du noyau dans des gouttes concentrées peut s'expliquer :

1° par un abaissement, suivant la loi de Raoult, de la température de congélation qui vient s'ajouter à la surfusion normale de l'eau en présence du noyau;

2° comme l'a suggéré Junge (2) pour expliquer l'apparition de la glace dans les nuages au point de rosée et non à la saturation par rapport à la glace, par la présence sur la partie active d'une substance difficilement soluble qui ne se dissout que pour de fortes dilutions.

Quant à l'augmentation du pouvoir condensant du noyau avec des humidifications successives qui entraînent la diminution de son activité, elle peut s'expliquer par un effritement de la matière soluble ou difficilement soluble qui lui permet de se dissoudre en plus grande quantité et par l'apport au noyau de congélation de noyaux de condensation lors des humidifications.

Enfin la constitution complexe des noyaux de congélation rend difficile la découverte de la nature de la substance active qu'ils contiennent. Étudiant l'activité glaçogène des substances les plus répandues dans l'atmosphère, nous avons trouvé en accord avec Schaefer (3) que des silicates (kaolinites, argiles), du quartz peuvent constituer cette partie active, mais aussi que des résidus de combustion de houille (cendres, suie) contiennent des noyaux de congélation. Il est très possible cependant que ces résidus tiennent leur activité glaçogène de particules provenant du sol entrant dans leur composition.

BLASTOGÉNIE EXPÉRIMENTALE. — *Sur la graine, la germination et la plantule du Kololo.* [Gilletiodendron glandulosum (*Port.*) *J. Léonard* (*Césalpiniacées*)]. Note (*) de M. **Paul Jaeger**, présentée par M. René Souèges.

La graine du Kololo possède une faculté germinative très élevée; la plantule est d'une extraordinaire vitalité. La plante n'est nullement sénescente; son extinction serait uniquement à rapporter aux conditions impropres du milieu, créées par l'Homme.

Le Kololo est un arbre endémique du Soudan occidental; refoulé par les

(3) *Chem. Rev.*, 44, 1949, p. 291-320.

(*) Séance du 23 mai 1955.

feux, il s'est réfugié dans les collines gréseuses de Kita-Toukoto où, à l'abri de seuils rocheux, il constitue de petits peuplements presque purs.

Le fruit, gousse uni-séminée, livre une graine arillée, brunâtre, dure, aplatie, ovale-triangulaire ou réniforme; elle brille d'un éclat gras et mesure en moyenne : 1,5 × 1,1 cm; épaisseur : 3 mm; poids : 0,5 g. Exalbuminée, ses réserves sont de nature hémicellulosique, grasse et azotée; l'amidon fait défaut.

La germination a été étudiée à 25° en boîtes de Petri humides disposées alternativement à la lumière diffuse et à l'obscurité; les plantules sont cultivées sur liquide de Knop ou sur terreau. En boîtes de Petri 5 à 10 % des graines commencent à s'hydrater le jour même; ce phénomène se traduit par une augmentation du volume et du poids de la graine (2,1 × 1,4 cm; 5 mm; 0,82 g), ainsi que par la destruction, sous l'action de l'eau, de la région externe du tégument séminal. Bientôt la région interne du tégument, en se fissurant, laisse entrevoir les cotylédons couleur crème. Les autres graines, plus lentes à démarrer, entrent en germination dans les semaines qui suivent. Cependant, quand on a soin d'entailler le tégument à la lime, le pourcentage de germination est d'emblée de cent pour cent.

La radicule ne tarde pas à percer; l'organe s'accroît rapidement sans se ramifier; il atteint 10 à 12 cm en quelques jours et, pendant ce temps, des radicelles apparaissent suivant quatre génératrices opposées deux à deux; elles atteignent 1 à 2 cm et se garnissent, en atmosphère humide, d'un épais manchon de poils absorbants.

Entre temps l'axe hypocotylé, finement pubescent, soulève les cotylédons à environ 6 à 8 cm au-dessus du sol; ils se chargent de chlorophylle et, en s'écartant, laissent apparaître la gemmule déjà développée en un rameau feuillé comprenant une tige épicotylée pubescente, un bourgeon terminal et deux feuilles opposées, décussées par rapport aux cotylédons. Ces premières feuilles possèdent déjà la forme de la feuille définitive : composée-paripennée à six à sept paires de folioles opposées criblées de poches sécrétrices. En quelques jours la tige épicotylée atteint sa taille définitive (4-5 cm). Les réserves cotylédonaires sont suffisantes pour amener la plantule jusqu'à ce stade. Mais, à partir de ce moment, dans la nature comme au laboratoire, le développement de la plantule est interrompu par une phase d'arrêt assez longue.

Les feuilles de la plantule sont animées de mouvements de veille et de sommeil. A l'état de veille, rachis et folioles sont étalés horizontalement; à l'état de sommeil, rien n'est changé quant à la position du rachis; les folioles, par contre, après avoir décrit un mouvement lent les amenant vers le haut et vers l'avant, viennent se placer dans un plan vertical. Le mouvement de sommeil s'amorce entre 16 h et 17 h; il est pratiquement terminé vers 18 h, alors qu'il fait encore jour (avril, à Strasbourg); le mouvement inverse, qui s'effectue à l'obscurité complète (étuve), est décalé du précédent de 12 h.

La plantule du Kololo se distingue aussi par une extraordinaire vitalité : une racine ayant l'ensemble des radicelles, ainsi que son extrémité complètement desséchées et nécrosées, poursuit cependant sa croissance grâce à l'apparition de nouvelles radicelles au-dessus de la région lésée ; chez une plantule presque complètement développée après la résection de la totalité de la racine, on voit apparaître des racines adventives à l'extrémité inférieure de l'axe hypocotylé.

La faculté germinative de la graine, la vitalité de la plantule, l'abondance de la floraison et de la fructification sont telles que l'espèce ne peut être considérée comme atteinte d'une « mystérieuse sénescence ». Si elle est en voie d'extinction, la responsabilité en incombe en grande partie à l'Homme qui, par le défrichement et les feux, a modifié le milieu en le rendant impropre à la survie du Kololo.

ALGOLOGIE. — *Les hétérocystes des Algues bleues : leur nature et leur rôle.*

Note de M. **André de Puymaly**, transmise par M. Pierre Dangeard.

Le moment où se différencie un organe est intimement lié à sa fonction : or, pour comprendre le rôle des hétérocystes, les auteurs jusqu'à présent n'ont pas tenu compte de ce principe qui éclaire la question et révèle entre les hétérocystes et la gaine une synergie fonctionnelle ayant pour résultat de fixer et d'immobiliser le thalle en lui donnant l'architecture qui le caractérise dans chaque cas particulier.

Les cellules que l'on désigne ainsi se distinguent des cellules végétatives ordinaires par leurs dimensions plus grandes et leur membrane plus épaisse, par leur contenu clair à peu près dépourvu de pigments assimilateurs et de matières de réserve et par leur vie ralentie en ce sens qu'une fois différenciées elles n'offrent en général ni croissance ni division. Ces cellules singulières ont beaucoup intrigué les Phycologues. Sur leur nature et sur leur rôle on a émis les hypothèses les plus disparates. Nous désirons faire ici quelques remarques qui, à notre avis, apportent un peu de précision et de clarté sur cette question qui, jusqu'à présent, il faut bien le reconnaître, a été examinée avec quelque préjugé et trop peu de méthode.

Si l'on considère les choses sans idée préconçue on est forcé de constater que les hétérocystes sont des éléments constants qui se présentent dès le jeune âge, toujours à la même place et en même nombre chez une espèce considérée. Comme, d'autre part, leur présence, leur nombre et leur situation ne sont guère influencés par les conditions biologiques du milieu extérieur, on est bien obligé d'admettre que ces cellules font partie intégrante de l'architecture de la plante. Bornet et Flahault l'avaient si bien vu et si

bien compris qu'ils se sont servis de la constance de ces caractères dans la classification de ces végétaux ([1]).

Il est une autre considération, qui ne paraît pas avoir attiré l'attention des auteurs et qui pour nous a cependant une importance capitale, c'est la suivante : *le moment où se différencie une cellule est intimement lié à sa fonction; autrement dit, la fonction d'une cellule débute au moment où celle-ci commence à se différencier.* Or les faits nous apprennent que les premiers hétérocystes apparaissent de très bonne heure et naissent de cellules très jeunes. Ils se différencient dans les tout premiers stades du développement sur la jeune plantule issue de spore ou d'hormogonie, au moment où celle-ci trouve dans le milieu extérieur les conditions biologiques les plus favorables à sa croissance. Les spores, qui méritent plutôt la dénomination de *kystes* ou d'*acinètes* et que les auteurs de langue germanique désignent sous le nom de *cellules de durée* (Dauerzellen), ont au contraire une tout autre origine : provenant d'anciennes cellules végétatives ayant déjà fonctionné comme telles depuis plus ou moins longtemps, elles se différencient à une période tardive du développement et se montrent ordinairement sur des plantes âgées au moment où celles-ci se trouvent en présence de conditions biologiques plus ou moins impropres à leur végétation. Il y a donc une opposition très marquée entre ces deux sortes d'éléments qui prennent naissance à des époques et dans des circonstances totalement différentes. En face de tels faits il nous semble bien difficile d'admettre que les hétérocystes sont de même nature que les spores et représentent d'anciennes cellules reproductrices ayant perdu actuellement leur fonction, comme le pensent certains auteurs.

Mais ce n'est pas tout. Dès que les premiers hétérocystes se sont différenciés, on voit apparaître la gaine qui enveloppe le trichome et vient s'appliquer étroitement sur la paroi des hétérocystes à laquelle elle adhère intimement. Il vient donc tout naturellement à l'esprit qu'entre ces deux organes qui naissent en même temps il existe une certaine relation fonctionnelle et qu'ils concourent à une même fonction. Cette synergie fonctionnelle est si réelle que nous les voyons disparaître aussi tous deux en même temps lorsque la plante passe à l'état motile sous forme d'hormogonies qui, on le sait, sont dépourvues à la fois de gaine et d'hétérocystes.

Du moment que l'Algue se dépouille de sa gaine et abandonne ses hétérocystes lorsqu'elle passe à l'état motile, c'est que ces organes entravent plus ou moins son déplacement. On sait, d'ailleurs, que certains *Oscillatoria*, dépourvus à la fois d'hétérocystes et de gaine, se déplacent constamment et passent presque toute leur existence à l'état motile.

([1]) E. Bornet et C. Flahault, *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 7e série, 3, 1886; 4, 1886; 5, 1887; 7, 1888.

En tenant compte des faits précédents nous sommes donc autorisé à admettre que les hétérocystes et la gaine jouent un certain rôle dans la fixation de ces Algues et constituent les pièces de l'armature rigide qui les immobilise et qui donne à leur thalle l'architecture que nous lui connaissons dans chaque cas particulier.

Telles sont les idées que nous désirions exprimer ici et que nous nous proposons de développer dans une publication ultérieure.

BIOLOGIE. — *Croissance ovocytaire au cours de la diapause imaginale de* Thersilochus longicornis *Thoms.* (*Hyménoptère,* Ichneumonidæ). Note de M. **Pierre Jourdheuil**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Le fonctionnement ovarien et notamment la croissance ovocytaire semblent particulièrement sensibles aux modifications du métabolisme au cours de la diapause imaginale de *Thersilochus longicornis* Thoms.

Thersilochus longicornis Thoms., parasite interne des larves de *Psylliodes chrysocephala* L. (Coléoptère, *Chrysomelidæ*), n'a qu'une génération par an. L'adulte reste en arrêt d'activité dans son cocon du mois de juin au mois de mars de l'année suivante.

L'élevage à des températures favorables à la reproduction (18-20°) de cocons récoltés à des dates échelonnées montre qu'il ne peut être obtenu de sorties partielles avant la fin du mois de novembre. La reprise d'activité n'est totale qu'après les grands froids (fin janvier). Les sorties s'effectuent toujours après un temps d'exposition relativement bref (maximum 5 jours). L'arrêt d'activité des imagos correspond à une diapause imaginale avec une phase de postdiapause extrêmement précoce et prolongée (septembre à mars).

Durant cette période, la rupture de diapause est sous la dépendance des facteurs thermiques. Pour une large gamme de températures supérieures ou inférieures au seuil de développement (0-15°), la durée d'exposition nécessaire est inverse de la température. L'élevage continu des cocons à 18-20° ne permet pas d'obtenir de reprise d'activité, même après des délais fort longs (300 jours).

Dans les conditions naturelles, à partir du mois de septembre, les cellules germinales s'organisent rapidement en follicules, mais leur accroissement au cours de l'automne est extrêmement lent. En janvier, l'ovocyte de premier ordre n'atteint encore que le tiers de sa taille définitive. En fait l'accroissement apparent ne correspond pas à l'accroissement réel. Il se produit en effet une désorganisation périodique des ovocytes les plus avancés présentant des caractères analogues à ceux observés chez les

(1) P. Joly, *Arch. Zool. Exp. et Gén.*, 84, 1945, p. 49-164.

Dytiscidæ (Coléoptères) [1]. En période posthivernale, par contre, le développement s'effectue régulièrement jusqu'à maturité. Il est alors très rapide puisque, lorsque l'imago éclot (fin février, courant mars), il possède trois à quatre ovocytes à leur taille maximum par ovariole.

Il y a un synchronisme étroit entre les étapes de la diapause et celles de la croissance ovocytaire. Après un délai constant, indépendant des facteurs externes (juin à septembre), l'évolution des deux phénomènes n'est plus strictement inhérente à des facteurs internes, mais toute modification des facteurs thermiques exerce, sur l'un comme sur l'autre, des modifications chronologiquement et quantitativement identiques. A partir de cette époque, le fonctionnement ovarien ne peut être déclenché que par un abaissement modéré de la température, l'élevage continu à une température estivale inhibant toûte différenciation des cellules germinales, mais il y a une inversion des lois normales de croissance ovocytaire. La croissance apparente de l'ovocyte de premier ordre présente, par rapport à la croissance normale, un « déficit de maturation » [2] d'autant plus accusé que la température est plus élevée, en raison d'une augmentation de la fréquence et de la précocité des désorganisations. Il y a, entre les possibilités de synthèse alors très limitées de l'ovocyte et ses besoins de croissance à la température considérée, un déséquilibre qui s'atténue d'autant plus rapidement que la postdiapause est plus écourtée.

Si l'on se réfère aux études récentes sur la physiologie de la diapause hivernale de *Phalera bucephala* L. (Lépidoptère, *Notodontidæ*) [3], ce déficit d'alimentation traduit fidèlement les variations d'intensité du métabolisme général dont l'évolution est modifiée par les facteurs thermiques. Il semble donc que les particularités du cycle ovarien soient le résultat d'un ajustement entre les aptitudes biologiques constantes des éléments germinaux (faible longévité, croissance importante) et les caractères physiologiques temporaires de l'individu (interactions entre l'intensité du métabolisme et l'activité des *corpora allata*).

La rupture de diapause n'a toutefois aucun rapport avec un état précis de développement des ovocytes, mais, à partir de ce moment, il n'y a plus de désorganisations ovocytaires et la croissance est une fonction normale de la température. L'éclosion de l'adulte, s'effectuant à un stade précis de la maturation sexuelle, dépend d'une somme de degrés thermiques posthivernaux. L'échelonnement des sorties sera non seulement conditionné par l'hétérogénéité microclimatique du sol, mais aussi par les variations individuelles de sensibilité aux agents briseurs de diapause.

---

(2) F. Schneider, *Mitt. Schweiz. Ent. Gesell.*, 21, 1948, p. 249-285.

(3) I. Agrell, *L'Année biologique*, 27, 1951, p. 287-295.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Stabilisation de l'acide déhydro-ascorbique par le pyrocatéchol.* Note de M. **Étienne Géro**, présentée par M. Robert Courrier.

Les ortho-diphénols retardent la décomposition irréversible de l'acide déhydro-ascorbique. Ce phénomène permet d'expliquer le mécanisme d'action de la vitamine P en tant que facteur d'épargne de l'acide L-ascorbique.

La forte action inhibitrice de l'acide déhydro-ascorbique sur l'oxydation des ortho-diphénols, nous a conduit à l'hypothèse d'une combinaison entre le dérivé vitaminique et ces corps (1). Il était d'un intérêt évident, à la fois chimique et biologique, de vérifier si la résistance accrue qu'opposent les ortho-diphénols à l'oxydation en présence d'acide déhydro-ascorbique, avait pour contre-partie une stabilisation réciproque de ce dernier par les ortho-diphénols. Rappelons que les composés doués d'activité vitaminique P sont des ortho-diphénols et qu'ils agissent *in vivo*, comme il a été montré à propos de la catéchine, en économisant l'acide L-ascorbique (2).

Nos expériences étaient conduites de la même manière que celles publiées précédemment (1). Nous avons abandonné à l'air, soit à la température ambiante, soit à 37° C, des solutions d'acide déhydro-ascorbique $0,5 \times 10^{-3}$ M °/₀₀ tamponnées à pH 7,4 en présence de phosphates, et additionnées ou non de pyrocatéchol. Au bout d'un laps de temps variable, nous avons dosé l'acide déhydro-ascorbique encore présent par deux techniques différentes.

1° sous forme d'acide ascorbique après réduction préalable par un courant de H_2S; la forme réduite de la vitamine étant dosée au 2.6-dichlorophénol-indophénol suivant le procédé de Tilhmans (*voir* tableau A);

2° sous forme du dérivé coloré de la bis-hydrazone correspondante d'après la méthode de J. H. Roe et C. E. Kuether (3) légèrement modifiée (*voir* tableau B).

Les résultats des deux techniques ne sont pas exactement comparables. Ceci tient surtout au fait que la technique de la réduction par le H_2S est très difficile à standardiser. Les résultats ne sont pas reproductibles à moins de 10 % près. De plus, le rendement final en acide ascorbique dépasse rarement 80 à 85 %. Néanmoins, en présence de pyrocatéchol, on dose invariablement plus d'acide ascorbique qu'en son absence, quelle que soit la technique employée, la température ou la durée des expériences. On voit, d'autre part, que l'effet stabilisateur du pyrocatéchol augmente avec sa concentration. Le

(1) E. Gero, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1941.
(2) H. Cotereau, M. Gabe, E. Gero et J. L. Parrot, *Nature* (Lond.), 161, 1948, p. 557.
(3) *J. Biol. Chem.*, 147, 1943, p. 399.

maximum d'activité semble correspondre à une proportion d'environ 2 mol de pyrocatéchol pour 1 mol d'acide déhydroascorbique.

	Température (°C).	Durée de séjour à l'air (h).	Molécules de pyrocatéchol ajoutées par molécule de vitamine C.	Acide déhydroascorbique dosé, exprimé en acide ascorbique (88 µg = 100 %). µg	%
A	18.......	24	0	5,45	6,2
			1	18,5	21,1
	18.......	19	0	13,0	14,7
			1	63,5	72,2
	18.......	17	0	14,8	16,9
			1	44,6	51,7
	37.......	4	0	2,3	2,7
			1	17,4	19,8
			2	28,4	32,3
B	21,5.....	4	0	52,4	59,5
			1	58,0	66,0
			2	81,0	92
			3	81,0	92
	37.......	4	0	25,0	28,3
			1	36,0	40,9
			2	48,0	54,5
			3	55,0	62,5

Rappelons que l'acide déhydroascorbique a sensiblement la même action antiscorbutique que l'acide ascorbique réduit. Mais on sait d'autre part que dans les conditions de milieu et de température de l'organisme, l'acide déhydroascorbique subit une décomposition irréversible extrêmement rapide, entraînant la rupture de la chaîne carbonée hexa-atomique ([4]). Il n'est pas douteux que les tissus disposent d'un mécanisme spécial destiné à préserver l'intégrité de cette molécule éminemment fragile. Nos expériences avec le pyrocatéchol apportent les éléments d'une représentation cohérente probable de ce mécanisme biochimique. Elles sont à rapprocher des résultats publiés par J. Parrot et J. Gazave ([5]) qui ont constaté que la catéchine accroît *in vitro* le rendement de la réduction de l'acide déhydroascorbique par la glutathion. Nos propres recherches confirment ce fait important et en fournissent l'explication chimique.

On doit enfin revenir à la question de l'identité chimique de la vitamine C_2 (ou facteur P). Il se trouve que le plus simple des orthodiphénols, le pyrocatéchol, que pour diverses raisons théoriques et pratiques nous avons pris

([4]) B. Rosenfeld, *J. Biol. Chem.*, **150**, 1943, p. 281.

([5]) *C. R. Soc. biol.*, **145**, 1951, p. 821 et 823.

comme modèle expérimental, n'a pas encore été étudié, à notre connaissance, au point de vue du scorbut. Il est permis de supposer que la molécule en quelque sorte élémentaire du pyrocatéchol, contenue dans tous les corps dont l'activité vitaminique C_2 a été démontrée, ou pour le moins une molécule chimiquement très voisine, constituerait le véritable corps actif, tandis que les autres n'en seraient que des précurseurs ou des dérivés.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Étude du métabolisme de l'éthanol radioactif par la levure de boulangerie.* Note de MM. **Gérard Milhaud** et **Jean-Paul Aubert**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Nous avons identifié les principaux intermédiaires formés au cours du métabolisme de l'alcool par la levure, démontré la réversibilité de la voie glycolytique classique, mis en évidence l'assimilation simultanée du glucose et de l'éthanol et précisé que dans ce cas les atomes de carbone de l'éthanol se retrouvent uniquement dans des corps directement apparentés au cycle citrique.

Dans une Note précédente (1) nous avons montré que l'emploi de la chromatographie sur papier et de la radioautographie permettait l'étude du métabolisme du glucose par la levure de boulangerie intacte. En utilisant les mêmes techniques nous avons étudié le métabolisme de l'alcool.

On savait que dans des conditions d'aération correspondant à un développement optimal (2) une quantité appréciable de glucose est transformée en alcool qui est ultérieurement métabolisé. Toutefois il restait à déterminer les composés formés par la levure à partir de l'alcool et à rechercher si l'alcool formé était métabolisé en même temps que le glucose. Ces études font l'objet de la présente communication.

Techniques. — Les conditions expérimentales et les méthodes d'identification ont été décrites précédemment (1). L'éthanol 1.2-C^{14} a été préparé au laboratoire en faisant fermenter par la levure du fructose C^{14} que nous avons obtenu par photosynthèse. Le CO_2 radioactif formé est absorbé dans une solution de KOH*n* puis, après addition d'entraîneur, précipité et compté sous forme de CO_3Ba. Le glucose est dosé par la méthode de Somogyi (3).

Résultats. — A. *Identification des composés formés.* — L'expérience est arrêtée après 1,30 h d'incubation à 30° dans l'air, lorsqu'environ la moitié de l'alcool présent au départ est métabolisée. Parmi les produits formés, nous avons identifiée : le glucose phosphate, le mannose phosphate, l'acide diphos-

(1) J.-P. Aubert et G. Milhaud, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1943.
(2) M. Lemoigne, J.-P. Aubert et J. Millet, *Ann. Inst. Pasteur*, 87, 1954, p. 427.
(3) M. Somogyi, *J. Biol. Chem.*, 160, 1945, p. 61.

phoglycérique, l'acide 3-phosphoglycérique, l'acide phosphopyruvique, l'uridine diphosphate glucose galactose mannose, le sédoheptulose phosphate, l'acide citrique, l'acide malique, l'acide fumarique, l'acide lactique, l'acide glutamique, l'acide aspartique, la glutamine, l'asparagine, l'alanine, la valine et le tréhalose.

Il est remarquable de constater la similitude des chromatogrammes correspondant au métabolisme du glucose et de l'alcool. Les différences sont essentiellement d'ordre quantitatif. Ainsi plus des 3/4 de la radioactivité présente dans l'extrait est incorporée dans les corps du cycle tricarboxylique et dans ceux qui en dérivent directement : acide glutamique, 40 % ; acide citrique, 18 % ; acide aspartique, 14 % ; glutamine, 4 % ; asparagine, 1 % ; acide malique, 1 %. D'autre part on observe un phénomène important, celui de la réversibilité de la glycolyse qui remonte jusqu'à la synthèse des hexoses et du tréhalose : tréhalose, 10 % ; acide 3-phosphoglycérique, 1 % ; acide lactique, 1 % ; acide phosphopyruvique, 1 % ; alanine, 1 % ; valine, 1 %.

B. *Métabolisme de l'éthanol en présence de glucose.* — Dans une fiole de Warburg on met à incuber pendant 25 mn 3 mg de levure en présence de 5,2 μM de glucose et de 5 μM d'éthanol 1.2-C^{14} (5 μC). Les analyses montrent une consommation de 3,6 μM d'O_2, 3,7 μM de glucose et une formation de 0,1 μC de CO_2 radioactif. Si on suppose que la formation d'alcool à partir du glucose est linéaire, de même que la consommation de l'alcool par la levure; en tenant compte du CO_2 radioactif formé et de la radioactivité incorporée, on trouve qu'au moins 0,4 μM d'alcool ont été métabolisées. Cette quantité est à peu près équivalente à celle qui est métabolisée lorsque l'alcool est le seul aliment et elle représente environ 10 % du glucose consommé.

La radioautographie montre une concentration de la radioactivité dans les corps du cycle citrique et de ses dérivés : acide glutamique, 60 % ; glutamine, 10 % ; acide citrique, 10 % ; acide aspartique, 2 % ; acide malique, 2 %. On n'observe dans ce cas la présence d'aucun corps se rattachant à la glycolyse.

Conclusion. — Grâce à l'utilisation d'éthanol radioactif nous avons identifié les composés qui se forment dans la levure de boulangerie à partir de ce substrat. La radioactivité se concentre surtout dans les corps du cycle citrique et de ses dérivés immédiats. On observe d'autre part pour la première fois dans la levure la formation à partir de l'éthanol d'acide phosphopyruvique, d'acide phosphoglycérique, d'hexoses phosphates et de tréhalose qui établissent la réversibilité de la glycolyse. Enfin nous avons démontré que l'éthanol, produit normal du métabolisme de la levure à partir du glucose, est utilisé simultanément au glucose et qu'il donne naissance, dans ces conditions, à des composés se rattachant uniquement au cycle tricarboxylique.

MICROBIOLOGIE. — *Une souche de typhus type murin isolée de lapin de garenne.* Note (*) de MM. **Georges Blanc** et **Jean Bruneau**, présentée par M. René Dujarric de la Rivière.

Un virus de typhus type murin est isolé de lapin de garenne à Nefifik, Maroc. Son action pathogène très faible et son grand pouvoir antigénique le rendent particulièrement utilisable dans la préparation de vaccin vivant. Il est possible que les très nombreuses puces, *X. ramesis*, trouvées dans les terriers et sur le lapin jouent un rôle dans sa transmission.

Depuis l'isolement en 1931 par Dyer, Rumreich et Badger d'un virus typhique périorchitogène pour le cobaye, de puces provenant de rats sauvages et celui, quelques mois plus tard, de Mooser, Castaneda et Zinsser du cerveau de rats de Mexico, le typhus endémique, devenu typhus murin, a été décelé chez le rat en de nombreux pays. Le virus a été isolé également de la souris, à Tunis, en 1935, par H. Sparrow; à Pékin, en 1940, par Liu et Ziu; en Géorgie, par Brigham et Pickens en 1943 et chez un autre rongeur *Peromyscus polionotus*, également en Géorgie, par Brigham en 1937.

Lépine et Lorando en 1935 l'isolent du chat à Athènes et Mazzoli et Varela à Mexico en 1944. En dehors de l'isolement du virus il y aurait à signaler la constatation de réactions sérologiques trouvées positives chez plusieurs animaux dont le chien. Au cours de recherches faites au Maroc dans la forêt de Nefifik, à 30 km au Nord de Casablanca, sur les ectoparasites du lapin de garenne et sur les maladies qu'ils lui transmettent, nous avons isolé trois virus : celui de la spirochétose hispano-africaine (*B. hispanica*), de la coxiellose (*Q. fever*) et un virus de typhus endémique du type murin ([1]).

Origine du virus et réaction du cobaye. — Le passage de la rate de deux lapereaux, pris dans la forêt de Nefifik ([2]) le 13 mars 1954, à deux cobayes provoque une réaction fébrile à 40°,5 sans autres signes cliniques. Les passages à des cobayes neufs ou guéris de coxiellose sont positifs mais négatifs chez des cobayes guéris de typhus murin. Soulignons que les réactions des cobayes sont légères, plus que celles obtenues avec le virus murin de Casablanca. La fièvre est de durée moins longue. La vaginalite est le plus souvent faible et manque fréquemment.

(*) Séance du 23 mai 1955.

([1]) G. Blanc et J. Bruneau, *Bull. Acad. Méd.*, 138, 1954, p. 453; *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 129.

([2]) Les détails sur les travaux de prospection menés dans la forêt de Nefifik seront donnés ultérieurement dans les *Archives de l'Institut Pasteur du Maroc*.

L'entretien du virus, difficile sur cobayes, nous a conduit à utiliser de préférence les passages par souris et la conservation chez la puce du rat *Xenopsylla cheopis*.

Réaction de la souris. — Infection grave parfois mortelle avec splénomégalie, la rate pesant de 0,35 à 0,40 g (au lieu de 0,10 g) pouvant être très riche en Rickettsies.

Réaction du mérion (*Meriones shawi*). — Fièvre avec vaginalite chez le ♂.

Réaction de l'homme. — La faible virulence de la souche lapin pour le cobaye, comparable à celle étudiée par Sparrow, nous a incité à tenter son application à l'homme dans un but de pyrétothérapie (la malariothérapie n'étant pas sans danger en milieu de forte densité anophélienne) et aussi d'établir si cette souche avait un pouvoir antigénique comparable à celle plus pathogène isolée du rat.

Sur 19 personnes traitées, 11 ne firent aucune réaction fébrile, 3 une très légère poussée fébrile d'un à deux jours, 5 une poussée fébrile de plusieurs jours mais sans réaction générale. Il est à noter que malgré l'absence de toute réaction le Weil Félix peut devenir nettement positif ainsi que l'agglutination et la fixation du complément avec *R. mooseri* (3). D'autre part, si bénigne que soit l'infection, elle donne une parfaite immunité vis-à-vis du virus murin (donc également du virus épidémique) la souche lapin apparaît ainsi comme nettement indiquée pour la préparation d'un vaccin vivant suivant la technique de l'Institut Pasteur du Maroc.

La présence d'un virus de type murin chez le lapin donnait à penser qu'il devait avoir d'autres puces que *Spilopsyllus cuniculi*; effectivement nous avons trouvé dans les terriers, outre de très rares *Ctenocephalus*, de très nombreuses *Xenopsylla* particulièrement abondantes à l'entrée des terriers. Nous en avons également capturé de nombreuses sur l'animal. Cette puce est *X. ramesis* très ubiquiste, qui se rencontre sur des rongeurs, des carnivores et avait été signalée, à titre exceptionnel, sur le lapin au Maroc.

Le passage du virus lapin se fait également bien par la puce du rat *X. cheopis* et par *X. ramesis*.

A 15 h 50 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h 5 m.

R. C.

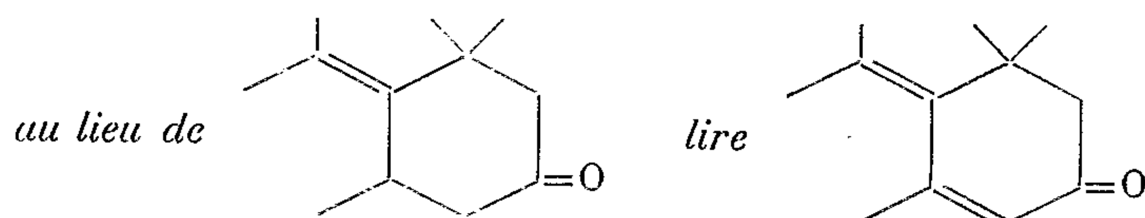
(3) M. J. Smadel a bien voulu faire effectuer ces dernières réactions dans ses services. Nous devons la détermination de *X. ramesis* à M. P. Grenier.

ERRATA.

(*Comptes rendus* du 4 avril 1955.)

Note transmise le même jour, de M. *Jean-Marie Conia*, Sur l'isoxylitone :

Page 1547, formule (V) de l'isoxylitone :



BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de mai 1955.

Vedute di Roma disegnate ed incise da Giambattista Piraseni architteto Vi...; 11 planches 49 cm × 34 cm (présenté par M. L. Fage).

Notice sur l'Institut Pasteur d'Algérie. T. I. *Recherches scientifiques. Enseignement et missions. Applications pratiques* 1900-1934. T. I. *Annexes.* I. *Répertoire des publications.* II. *Tableau d'espèces nouvelles en histoire naturelle* 1900-1934. T. II. *Recherches scientifiques. Enseignement et missions. Services techniques* 1935-1949. Alger, 1949; 3 vol. 18 cm.

Traité de physique théorique et de physique mathématique. V. *Principes de mécanique analytique*, par André Mercier, d'après les notes recueillies et mises au point par Pierre Wilker. Paris, Gauthier-Villars, 1955; 1 fasc. 25 cm.

Origine e funzione dell' Istituto e della Accademia delle Scienze di Bologna, par Paolo Dore. Bologne, Anonima Arti grafiche, 1940-XIX; 1 fasc. 25 cm.

La progénèse, facteurs préconceptionnels du développement de l'enfant, sous la direction de Raymond Turpin. Préface de Robert Debré. Paris, Masson, 1955; 1 vol. 25 cm.

Cours de l'École polytechnique. *Cours de géométrie infinitésimale*, par Gaston Julia. Deuxième édition entièrement refondue. Troisième fascicule. *Géométrie infinitésimale.* Première partie : *Méthodes générales. Théorie des courbes.* Paris, Gauthier-Villars, 1955; 1 vol. 25 cm.

Mémorial des Sciences mathématiques. Fasc. 130. *Un aspect du calcul tensoriel*, par HENRI PAILLOUX. Paris, Gauthier-Villars, 1955; 1 fasc. 25 cm.

La théorie des fonctions de Bessel exposée en vue de ses applications à la physique mathématique, par GÉRARD PETIAU. Paris, Service des publications du C. N. R. S., 1955; 1 vol. 24,5 cm (présenté par M. L. de Broglie).

Office central des Cours. *Histoire de la chimie*, par JEAN TIMMERMANS. Bruxelles, Les Presses universitaires de Bruxelles, 1947; 1 fasc. 21,5 cm.

Les équilibres hétérogènes entre phases condensées sous haute pression, par JEAN TIMMERMANS, in *Journal de Chimie physique*, T. XLVI, 1949, nos 11-12; 1 fasc. 27 cm.

Composés globulaires, par JEAN TIMMERMANS, in IIIe Congrès national des Sciences, Bruxelles, 1950; 1 fasc. 26,5 cm.

Le diagnostic des antipodes correspondants, par JEAN TIMMERMANS, in *Journal de Chimie physique*, T. XLIX, 1952, n° 3; 1 fasc. 27 cm.

Le polymorphisme comme phénomènes d'isomérie dynamique, par JEAN TIMMERMANS, in *Comptes rendus de la deuxième réunion de chimie physique*, 2-7 *juin* 1952, *Paris*; 1 fasc. 27 cm.

Hommage au professeur Jean Timmermans, in *Industrie chimique belge*. T. XVIII, n° 12, 1953; 1 fasc. 27 cm.

Arytmetyka teoretyczna, par WACLAW SIERPINSKI. Varsovie, 1955; 1 vol. 24 cm.

Monografie popularnonaukowe matematyka. Trójkaty Pitagorejskie, par WACLAW SIERPINSKI. Warszawa, Panstwowe Wydawnictwo Naukowe, 1954; 1 vol. 20 cm.

Jaundice in Pregnancy a clinical study, by LEIF THORLING. Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1955; 1 vol. 24 cm.

On the estimation of long-wave effective radiation, by OLOV LÖNNQVIST. Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1955; 1 fasc. 24 cm.

The effect of Stellate ganglion Block on Cerebral circulation in cerebrovascular accidents, by LARS LINDEN. Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1955; 1 vol. 24 cm.

Acta phytogeographica Suecica. 35. *Kärlväxternas övre gränser på fjäll i sydvästra. Jämtland samt angränsande delar av härjedalen och Norge*, av SVEN KILANDER. Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1955; 1 vol. 27 cm.

Les maîtres de la pensée scientifique. Recherches physiologiques sur la vie et la mort, par XAVIER BICHAT. Reproduction en fac-similé de l'édition de 1796. Paris, Gauthier-Villars, 1955; 1 vol. 23 cm.

Beauperthuy y la fiebre amarilla. Homenaje a su genial descubrimiento, por MANUEL NORIEGO TRIGO (édition en langues espagnole et française). Madrid, Tipografia artistica Alameda, 1955; 1 vol. 24,5 cm.

Problèmes de structures, d'ultrastructures et de fonctions cellulaires, sous la direction de J. ANDRÉ THOMAS, par J. BARRAUD, W. BERNARD, R. COUJARD, R. COUTEAUX, D. G. DERVICHIAN, M. D. DEVILLERS, ALFRED FESSARD, CHARLES OBERLING, L. R. REY, CHARLES THIBAULT, B. WURMSER. Paris, Masson 1955; 1 vol. 25 cm (présenté par M. P.-P. Grassé).

Mission anthropologique de l'Afrique occidentale française. *L'alimentation en A. O. F. Milieux. Enquêtes. Techniques. Rations*, par LÉON PALES, avec la collaboration de Mlle MARIE TASSIN DE SAINT-PÉREUX. Préface de ANDRÉ MAYER. Dakar O. R. A. N. A., 1954; 1 vol. 27 cm (présenté par M. A. Mayer).

Cuadernos de historia sanitaria. *La obra y la gloria de Finlay reconocidas por el XIV congresso internacional de historia de la medicina*, por FÉLIX HURTADO GALTÈS, HORACIO ABASCAL Y VERA, CÉSAR RODRIGUEZ EXPOSITO. Prologo por CARLOS SALAS HUMARA. La Habana, Ministerio de salubridad y assistencia social, 1955; 1 fasc. 23 cm.

Dzieje mysli Kopernikowskiej, par TADEUSZ PRZYPKOWSKI. Warszawa Wydawnictwo Ministerstwa obrony Narodowey, 1954; 1 vol. 20 cm.

Colloque sur la protection et la conservation de la nature dans le Proche-Orient. Palais de l'Unesco. Beyrouth, 3-8 juin 1954; 1 vol 24 cm.

Perspectives and Horizons in Microbiology, by SELMAN A. WAKSMAN. New Brunswick, N. J., Rutgers University Press, 1955; 1 vol. 22 cm.

Ministère de l'agriculture. *Les lactaires d'Afrique intertropicale (Congo belge et Afrique noire française)*, par ROGER HEIM, in *Bulletin du Jardin botanique de l'État.* Bruxelles, 1955. Vol. XXV. Fasc. 1; 1 fasc. 27 cm.

Id. Jardin botanique de l'État. *Flore iconographique des champignons du Congo* dédiée à Sa Majesté Léopold III. Illustrée en couleurs par Mme M. GOOSSENS-FONTANA, publiée sous la direction de WALTER ROBYNS. Quatrième fascicule. *Lactarius*, par ROGER HEIM. Bruxelles, 1955; 1 fasc. 34 cm.



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 6 JUIN 1955.

PRÉSIDENCE DE M. Louis FAGE.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. Pierre Lejay, rendant compte des travaux de la Commission du Nivellement européen, réunie à Florence (23-28 mai 1955) en vue d'un calcul d'ensemble d'un réseau de nivellement européen, s'exprime en ces termes :

Sous les auspices de l'Association internationale de Géodésie s'est réunie à Florence, du 23 au 28 mai, une Commission internationale chargée d'appliquer à un réseau européen de Nivellements considéré dans son ensemble les décisions scientifiques récemment admises concernant la définition des altitudes.

Les écartements des surfaces de niveau terrestres sont variables suivant les valeurs de g et ce fait conduit à établir une distinction essentielle entre les procédés des *Nivellements* et ceux de l'*Altimétrie.* On a décidé de caractériser la surface géopotentielle passant par un point par une quantité que l'on a appelé sa *cote géopotentielle* c, définie théoriquement par l'intégrale

$$c = \int g\,dh$$

et pratiquement par la somme de termes finis

$$c = \sum \left[\frac{g_A + g_B}{2}\, dh\, {}_A^B \right],$$

A et B sont les extrémités d'un segment élémentaire, les quantités dh sont des dénivelées brutes et les valeurs de g des valeurs superficielles réelles n'ayant subi aucune correction (ni d'altitude ni de relief).

La cote géopotentielle c est indépendante du chemin suivi pour passer de la surface de niveau zéro (géoïde) jusqu'à la surface passant par le point considéré, à condition que le sectionnement du parcours soit correctement effectué.

L'altitude orthométrique H d'un point se déduit de sa cote géopotentielle c par la relation

$$H = \frac{c}{\bar{g}}.$$

$\bar{g}$ étant la *valeur moyenne* de l'accélération de la pesanteur le long de la verticale du point considéré jusqu'au géoïde. Cette quantité n'est pas susceptible de mesure directe et ne peut être connue que par des calculs approchés difficiles à exécuter.

Le but poursuivi à la réunion de Florence était d'organiser un calcul d'ensemble d'un réseau européen primordial basé exclusivement sur la conception des cotes géopotentielles.

Trois sortes de problèmes ont été étudiés chacun par une sous-commission distincte :

a. Constitution même du réseau européen par sélection dans chaque réseau national des lignes devant constituer le Réseau Européen Unifié des Nivellements (R. E. U. N.). La Sous-Commission correspondante, présidée par le Docteur O. Simonsen de l'Institut géodésique de Danemark a établi sur place un Avant-Projet dont la contexture doit être complétée et précisée dans les mois qui suivent. Le R. E. U. N. comprend un certain nombre de marégraphes répartis sur toutes les côtes européennes et pour lesquels des renseignements très complets doivent être fournis par la nation intéressée.

b. Organisation du calcul lui-même de compensation d'ensemble qui sera effectué en deux blocs : Europe du Centre et du Sud-Ouest et Europe du Nord, reliés par une seule liaison directe existant entre le Danemark et la Suède (l'Allemagne de l'Est et la Pologne ne participent pas jusqu'à présent à ces travaux). Pour le premier de ces deux blocs, le calcul sera mené par la Méthode des Moindres Carrés de façon simultanée par trois Instituts différents (Paris, Munich et Delft), suivant des modalités de calcul différentes (mais équivalentes quant à leur résultat). On sera conduit à attribuer à chaque segment des poids différents, variant non seulement suivant la longueur du segment mais également suivant l'erreur apparente totale relative à ce segment (déduite des fermetures des polygones à l'intérieur des réseaux nationaux). Le bloc de l'Europe Nord sera calculé par le Docteur T. J. Kukkamäki, de l'Institut géodésique de Finlande, qui présidait les travaux de cette Sous-Commission.

c. Règles à adopter pour définir les valeurs de g devant entrer dans le calcul des cotes géopotentielles successives et le sectionnement des lignes de nivellement constituant le R. E. U. N. de façon à pouvoir remplacer le calcul de l'intégrale définie plus haut par le calcul d'une somme de termes finis. Le sectionnement admis va de 3 km en pays plat jusqu'à 0,3 km en pays fortement accidenté. Des règles précises ont été formulées à ce

sujet. Cette Sous-Commission que je présidais a été également amenée à définir l'unité dans laquelle seraient exprimées les différences de cotes géopotentielles et ces cotes elles-mêmes obtenues par addition de différences successives.

Le fait que les valeurs de g du réseau gravimétrique mondial soient actuellement toutes rattachées à la valeur *conventionnelle* admise pour le point fondamental de Potsdam posait un délicat problème de définition d'unité.

Il a été finalement admis que la différence des cotes géopotentielles Δc de deux points voisins serait définie comme étant le produit de la différence de niveau élémentaire brute dh exprimée *en mètres* par la valeur moyenne de g pour ce segment, exprimée en unités voisines du *kilo-gal* ($g = 0{,}98\ldots$) et plus précisément rapportée au système conventionnel de Potsdam. Cette quantité sera dite *exprimée en unités géopotentielles* (u. g. p.).

Le nombre qui exprime la cote géopotentielle d'un point en u. g. p. est alors voisin (inférieur de 2 % en moyenne) de celui qui exprime son altitude en mètres.

Tous les pays intéressés de l'Europe ont participé à la réunion de Florence à l'exception de la majorité des pays de l'Europe Orientale (seule la Hongrie était représentée). La délégation française comprenait trois représentants de l'Institut Géographique National. En outre cinq autres personnalités françaises ont pris part à ces travaux au titre des organismes directeurs de l'Association internationale de Géodésie.

L'existence d'un réseau unifié de Nivellement en Europe basé sur une définition scientifique univoque des altitudes, quand les calculs en seront terminés (en 1957 en principe), correspond à des nécessités scientifiques diverses :

a. Unification des données correspondant à la description géométrique des différents pays de l'Europe.

b. Comparaison l'un par rapport à l'autre, par l'intermédiaire du réseau rigide ci-dessus défini, des niveaux moyens des mers observés en chaque marégraphe rattaché au réseau. On pourra en déduire par des études locales le lieu de passage du géoïde en chacun de ces points.

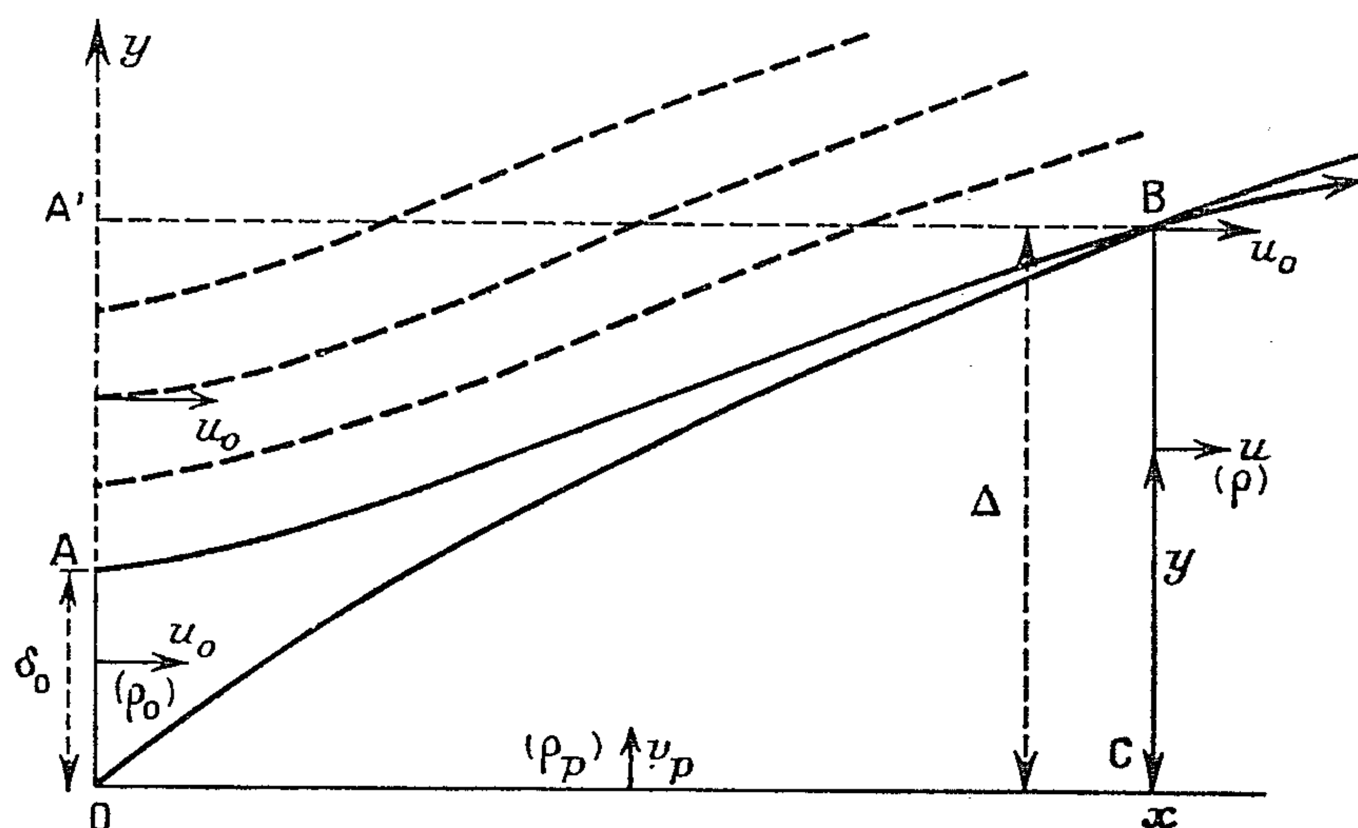
c. Étude de la stabilité de certaines parties continentales de l'Europe par rapport à l'ensemble du continent. On sait que de telles questions intéressent particulièrement les Pays-Bas, la presqu'île scandinave et la Finlande.

Le calcul actuellement envisagé, effectué sur des lignes de Nivellement ayant des précisions inégales et surtout observées à des époques très différentes n'est considéré par l'Association internationale de Géodésie que comme une première phase d'un calcul qui devra être repris par la suite et devra pouvoir être appliqué à un réseau rendu aussi homogène que possible quant aux dates des mesures effectuées sur le terrain.

AÉRODYNAMIQUE. — *Remarques concernant l'injection pariétale le long d'un plan.* Note (*) de MM. **Gustave Ribaud** et **Jean Berger**.

Nous envisageons ici l'injection d'un fluide de masse spécifique ρ_p, avec une vitesse v_p, normale à un plan léché par un fluide de masse spécifique ρ_0 et de vitesse amont uniforme égale à u_0.

Si l'on considère le plan d'abscisse x (*figure*), le fluide moteur qui traverse la tranche BC de la couche limite a pénétré par la hauteur δ_0 ; il est limité par une trajectoire AB au-dessous de laquelle il se mélange au fluide pariétal. OB représente la frontière de la couche limite.



Dans la tranche BC d'épaisseur Δ, il est possible de mesurer, en chaque point, d'une part la concentration C du fluide pariétal ([1]) d'autre part la vitesse u. On a évidemment les relations suivantes qui traduisent l'égalité du flux moteur, à l'entrée et à la sortie, et aussi celle du flux pariétal.

$$u_0\delta_0 = \int_0^{\Delta}(1-C)u\,dy \qquad (1)$$

$$v_p x = \int_0^{\Delta} Cu\,dy \qquad (2)$$

$$\int_0^{\Delta} u\,dy = u_0\delta_0 + v_p x.$$

Calcul du frottement à la paroi. — Si l'on désigne par f la force de frottement moyenne à la paroi par unité de surface, le bilan des quantités de mouvement

(*) Séance du 1er juin 1955.

([1]) La masse spécifique ρ du mélange est égale à $\rho_p C + \rho_0(1-C)$.

projetées sur Ox le long du parcours OABCO ([2]) fournit l'équation suivante :

$$f x = \rho_0 u_0^2 \delta_0 - \int_0^{\Delta} \rho u^2 \, dy \tag{3}$$

ou, en tenant compte des équations (1) et (2) et de la remarque ([1]) :

$$f x = \int \rho_0 (1 - C) u (u_0 - u) \, dy - \int \rho_p C u^2 \, dy. \tag{3 bis}$$

On trouve ainsi, ce qui peut paraître évident, que la force totale de frottement à la paroi est égale à la perte de quantité de mouvement du fluide moteur diminuée de la quantité de mouvement acquise par le fluide pariétal.

Il nous paraît essentiel de faire remarquer que les mesures conjointes de u et de C, en chaque point, permettent d'évaluer numériquement les deux grandeurs importantes qui sont la perte de quantité de mouvement du fluide moteur et le gain de quantité de mouvement du fluide pariétal, grandeurs dont la différence mesure le frottement à la paroi.

Relation avec l'épaisseur du flux de quantité de mouvement dans le plan de sortie. — Dans le cas où le fluide pariétal est identique au fluide moteur, les mesures de vitesse effectuées dans la tranche BC permettent de calculer l'intégrale

$$I_m = \int_0^{\Delta} \rho_0 u (u_0 - u) \, dy. \tag{4}$$

De même, dans le cas d'un fluide pariétal différent du fluide moteur, il est normal de considérer l'intégrale (ρ représentant la masse spécifique locale) :

$$I_m = \int_0^{\Delta} \rho u (u_0 - u) \, dy. \tag{4 bis}$$

Cette intégrale peut s'écrire

$$I_m = \int \rho_0 (1 - C) u (u_0 - u) \, dy + \int \rho_p C u (u_0 - u) \, dy$$
$$= \int \rho_0 (1 - C) u (u_0 - u) \, dy - \int \rho_p C u^2 \, dy - \rho_p u_0 v_p x.$$

Les deux premiers termes de la dernière égalité représentent fx [équ. (3 *bis*)], en sorte que l'on peut écrire, de façon générale,

$$f x = I_m - \rho_p u_0 v_p x. \tag{5}$$

Ce résultat pouvait presque être prévu *a priori*; dans l'intégrale (4 *bis*) on fait en effet figurer le fluide pariétal comme s'il était entré dans la couche

---

([2]) Il reviendrait au même de considérer le parcours OA'BCO; la quantité de mouvement entrant par AA' se retrouve le long de A'B.

limite avec la vitesse u_0 suivant ox, alors qu'il a pénétré dans cette couche avec une vitesse nulle [3].

On peut être amené à considérer l'épaisseur du flux de quantité de mouvement δ_2 dans le plan BC, épaisseur définie par la relation

$$\delta_2 = \int_0^\infty \frac{\rho}{\rho_0}\frac{u}{u_0}\left(1-\frac{u}{u_0}\right)dy$$

et qui n'est autre que l'intégrale I_m divisée par $\rho_0 u_0^2$; si l'on convient de définir le coefficient moyen de frottement C_F par la relation

$$C_F = \frac{f}{\frac{1}{2}\rho_0 u_0^2},$$

on a

(6) $$C_F = \frac{2\delta_2}{x} - 2\frac{\rho_p}{\rho_0}\frac{v_p}{u_0}.$$

L'ouvrage suivant est présenté par M. **Roger Heim** : Encyclopédie mycologique. XIX. *Phytopathologie des pays chauds*, par Léon Roger. Tome III.

ÉLECTIONS.

Par la majorité absolue des suffrages, M. **Jan Hendrik Oort** est élu Correspondant pour la Section d'Astronomie, en remplacement de Sir *Harold Spencer Jones*, élu Associé étranger.

COMMISSIONS.

Par la majorité des suffrages, MM. **Louis de Broglie, Albert Portevin, Frédéric Joliot**, pour la Division des sciences mathématiques et physiques; **Gabriel Bertrand, Maurice Caullery, Roger Heim**, pour la Division des sciences chimiques et naturelles, sont élus Membres de la Commission qui, sous la présidence de M. le Président de l'Académie, dressera une liste de présentation pour chacune des deux places d'Associés étrangers nouvellement créées, non encore pourvues.

---

[3] Lorsque le fluide pariétal est identique au fluide moteur, l'équation (5) permet de calculer le frottement à la paroi, mais ne permet pas l'évaluation de la quantité de mouvement communiquée au fluide pariétal. Pour pouvoir effectuer cette dernière évaluation, il conviendrait de marquer le fluide pariétal par un traceur (radioactif par exemple) ou, à la rigueur, de le remplacer par un gaz de même masse spécifique que le fluide moteur mais susceptible d'être dosé dans le mélange.

CORRESPONDANCE.

M. **Selman A. Waksman**, élu Associé étranger, adresse ses remercîments à l'Académie.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *La vie des plantes*, par André Guillaumin, Fernand Moreau et Claude Moreau.

2° Université de Paris : *Les Conférences du Palais de la Découverte*. Série A : n° 202, 203, 204, 205.

3° Xe Assemblée générale de l'Union géodésique et géophysique internationale à Rome. 14-25 septembre 1954. *Procès-verbaux de l'Association de Volcanologie* rédigés par le Secrétaire général de l'Association Prof. Dr Francesco Signore.

4° Collection de travaux de l'Académie internationale d'histoire des sciences, n° 6. *Actes du VIe Congrès international d'Histoire des sciences*. Amsterdam (14-21 août 1950). Volume II.

5° *Journal of the Institution of Telecommunication Engineers*. New Delhi. Volume I, n° 1.

THÉORIE DES RELATIONS. — *La construction des γ-opérateurs et leur application au calcul logique du premier ordre*. Note (*) de M. **Roland Fraïssé**, présentée par M. Gaston Julia.

Les γ-opérateurs (1) entre relations ayant été définis dans une Note précédente, nous construisons ici ces opérateurs à partir de certains d'entre eux particulièrement simples. La construction obtenue conduit, d'une part, à une nouvelle définition des parentés, et d'autre part, à un théorème d'équivalence entre des énoncés de l'algèbre des relations et des énoncés connus de logique mathématique.

1. Les $\left\{ {0 \atop p} \right\}$-opérateurs sont les mêmes quel que soit p : ce sont les $\mathfrak{T}$ tels que *tout isomorphisme restreint de* R *vers* S *soit un isomorphisme restreint de* $\mathfrak{T}(R)$ *vers* $\mathfrak{T}(S)$, ou encore ceux qui vérifient les deux conditions suivantes :

a. Quels que soient R *et* F, *on a* $\mathfrak{T}(R \mid F) = \mathfrak{T}(R) \mid F$;

b. Quels que soient les relations isomorphes R, S, *tout isomorphisme de* R *sur* S *transforme* $\mathfrak{T}(R)$ *en* $\mathfrak{T}(S)$.

(*) Séance du 23 mai 1955.

(1) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2109.

Nous les appellerons o-*opérateurs*; parmi eux, les suivants seront dits *opérateurs simples :*

Celui qui, à toute m-relation R de base E, associe la relation $I(x_1, x_2)$ égale à + lorsque $x_1 = x_2 (x_1, x_2 \in E)$. Plus généralement, celui qui associe à R la relation $I(x_1, \ldots, x_{m'})$ égale à + lorsque $x_i = x_j (i, j$ entiers $\leq m')$.

Celui qui, à R, associe R′ définie par l'égalité

$$R'(x_1, \ldots, x_{m'}) = R(x_{\xi(1)}, \ldots, x_{\xi(m)})$$

où $\xi(i)$ est une fonction $\leq m'$ et définie pour $i \leq m$.

Appelons *fonction* (+, —) une fonction $\Theta(z_1, \ldots, z_\mu)$ définie sur $\{+, -\}$ et pouvant prendre les valeurs + et —. Si les $R_i (1 \leq i \leq \mu)$ sont des m-relations de base commune, on définit immédiatement la m-relation $\Theta(R_1, \ldots, R_\mu)$. Si les $\mathfrak{T}_i$ sont des opérateurs, on définit l'opérateur $\mathfrak{T} = \Theta(\mathfrak{T}_1, \ldots, \mathfrak{T}_\mu)$ comme associant à R la relation $\Theta(R_1, \ldots, R_\mu)$ où $R_i = \mathfrak{T}_i(R)$. On a les énoncés suivants :

Si les $\mathfrak{T}_i$ sont des γ-opérateurs, il en est de même de $\Theta(\mathfrak{T}_1, \ldots, \mathfrak{T}_\mu)$.

Les o-opérateurs sont ceux qui se mettent sous la forme $\Theta(\mathfrak{T}_1, \ldots, \mathfrak{T}_\mu)$, où les $\mathfrak{T}_i$ sont des opérateurs simples.

2. On démontre qu'un opérateur $\mathfrak{T}$ d'espèce $(m \to m')$ est un $\begin{Bmatrix} n \\ p \end{Bmatrix}$-opérateur si, et seulement s'il s'obtient à partir des o-opérateurs d'espèces $(m \to m' + r)$, où r varie de 0 à p, en effectuant au plus n fois la suite des deux opérations suivantes :

1° *Passage d'un opérateur $\mathfrak{Q}$ d'espèce $(m \to m'')$ à $\mathfrak{A}^s_{m''}\mathfrak{Q}$ ou à $\mathfrak{E}^s_{m''}\mathfrak{Q}$* [voir *loc. cit.* (¹) alinéa 3]. On a $s \leq m'' - m'$; on peut avoir $s = 0$, $\mathfrak{A}^0_{m''}$ et $\mathfrak{E}^0_{m''}$ désignant l'opérateur identique.

2° *Passage des opérateurs $\mathfrak{T}_1, \ldots, \mathfrak{T}_\mu$ à $\Theta(\mathfrak{T}_1, \ldots, \mathfrak{T}_\mu)$* où Θ est une fonction (+, —).

Les o-opérateurs s'obtenant à partir des opérateurs simples par le procédé 2° (*voir* ci-dessus), *nous avons une construction des γ-opérateurs à partir des opérateurs simples, des fonctions* (+, —) *et des opérateurs $\mathfrak{A}_m$ et $\mathfrak{E}_m$*. Compte tenu de l'énoncé 6° [alinéa 3 de *loc. cit.* (¹)], *nous avons une nouvelle définition, constructive, de la parenté $\overset{\gamma}{\sim}$.*

3. On sait qu'une fonction (+, —) peut se mettre sous forme d'une superposition des fonctions $-z$ (égale à — si $z = +$ et inversement), $\bigvee(z_1, \ldots, z_\mu)$ (égale à + si l'un des z_i vaut +) et $\bigwedge(z_1, \ldots, z_\mu)$ (égale à + si tous les z_i valent +) (²). Dans la construction d'un γ-opérateur $\mathfrak{T}$ que nous venons d'indiquer, remplaçons chaque opérateur simple par l'une des *formules logiques* $x_i = x_j$ ou $X(x_{\xi(1)}, \ldots, x_{\xi(m)})$, suivant le cas ; $x_i, x_j, x_{\xi(1)}, \ldots, x_{\xi(m)}$ sont des *individus*,

(²) E. L. Post, *Amer. J. Math.*, 43, 1921, p. 163-185.

X un *prédicat à m places vides* ([3]). Remplaçons les opérateurs $\mathfrak{A}_m$ et $\mathfrak{E}_m$ par les *quantificateurs* « quel que soit x_m » et « il existe un x_m tel que » (notés généralement $\forall x_m$ et $\exists x_m$). Enfin dans les fonctions $(+, -)$ représentées au moyen de $-$, $\vee$, $\wedge$, remplaçons ces dernières fonctions par les *conjonctions* « non », « ou », « et ».

La représentation de $\mathfrak{T}$ *que l'on obtient ainsi est une formule* Φ *du calcul logique du premier ordre, ayant un seul prédicat à m places vides et m' individus libres* (c'est-à-dire non soumis à des quantificateurs). *Inversement, toute formule du calcul considéré, ayant un seul prédicat, représente un* γ*-opérateur.*

Étant donnée une m-relation R et une suite $a_1, \ldots, a_{m'}$, de sa base, Φ *est vérifiée ou non* ([4]) *lorsqu'on remplace son prédicat par* R *et ses individus libres par* $a_1, \ldots, a_{m'}$, *selon que la m'-relation* $\mathfrak{T}(\mathrm{R})$ *est égale à + ou à — pour la suite* $a_1, \ldots, a_{m'}$.

4. Compte tenu de la représentation précédente, les énoncés 6° [alinéa 3 de *loc. cit.* ([1])] donnent le théorème suivant et son corollaire ci-après :

Pour qu'une classe Γ *soit formée des m-relations qui vérifient une formule du calcul du premier ordre ayant un prédicat libre à m places vides et des individus tous liés* (c'est-à-dire soumis à des quantificateurs), *il faut et suffit que* Γ *soit une réunion (finie) de classes définies par la parenté* $\overset{\gamma}{\sim}$.

Les Γ sont les *classes arithmétiques* de A. Tarski [*loc. cit.* ([4]), p. 710, déf. 14].

Pour que deux relations R, S *vérifient les mêmes formules du calcul logique du premier ordre* (ayant un prédicat libre et des individus tous liés), *il faut et il suffit qu'on ait* $\mathrm{R} \overset{\gamma}{\sim} \mathrm{S}$ *quel que soit* γ.

L'équivalence entre relations considérée dans cet énoncé est l'*équivalence arithmétique* [*loc. cit.* ([4]), p. 712, déf. 21].

Les énoncés précédents permettent de traduire de nombreuses propositions de la théorie des relations en logique mathématique et inversement.

ALGÈBRE TOPOLOGIQUE. — *Sur les ensembles boréliens représentant des corps de nombres complexes.* Note de M. **Isaac Kapuano**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Désignons par $\mathfrak{K}_\alpha$ un ensemble borélien de classe α représentant un corps de nombres complexes. En utilisant les propriétés des continus héréditairement indécomposables, nous construisons des ensembles $\mathfrak{K}_4$ et $\mathfrak{K}_5$. Un procédé plus simple permettrait de prouver l'existence d'un $\mathfrak{K}_2$ et d'un $\mathfrak{K}_3$. Ces résultats seront généralisés ultérieurement.

([3]) D. Hilbert et W. Ackermann, *Grundzüge der theoretischen Logik*, 3e éd., Berlin, 1949, p. 58.

([4]) Au sens de la sémantique, *voir* A. Tarski, *Proc. of the Intern. Congr. of Math.*, 1950, p. 705-720.

Définition 1. — Soit $\Gamma_0 = \{C_0^n\}$ une famille finie de domaines ouverts plans C_0^n (non nécessairement connexes). Supposons que si C_0^i, $C_0^j \in \Gamma_0$, la condition nécessaire et suffisante pour que $C_0^i . C_0^j \neq \emptyset$ soit $j = i \pm 1$ et que $C_0^i . C_0^j = \emptyset$ entraîne $\overline{C}_0^i . \overline{C}_0^j = \emptyset$. On dit alors que Γ_0 est une *chaîne* et C_0^n un *maillon*. Le diamètre du plus grand maillon de Γ_0 est dit le *module* de Γ_0 et la réunion de tous les C_0^n le *support* de Γ_0.

Définition 2. — Soit $\Gamma = \{\Gamma_n\}_{n \in I}$ une famille de chaînes dont le module tend vers zéro avec $1/n$. Supposons que la fermeture de tout maillon de Γ_{n+1} soit dans un maillon de Γ_n et que tout maillon de Γ_n contienne un maillon de Γ_{n+1}. Soit G_n le support de Γ_n. On dit alors que $K = \prod_n G_n$ est un continu *caténal* (¹) et que Γ *engendre* K.

(Dans tout ce qui suit K désigne un contenu caténal engendré par une famille $\Gamma = \{\Gamma_n\}_{n \in I}$ de chaînes avec $\Gamma_n = \{C_n^k\}$.)

Définition 3. — Soient Γ_p, $\Gamma_n \in \Gamma$. Supposons que pour $|j - i| \geqq 3$ on a $C_p^r \subset C_n^i$ et $C_p^s \subset C_n^j$ avec $r < s$. Désignons par Γ_p^{rs} la sous-chaîne de Γ_p ayant pour maillons extrémaux C_p^r et C_p^s. Supposons qu'il existe deux entiers r' et s' avec $r < r' < s' < s$ tels que suivant qu'on a $j \gtrless i$ on a aussi $C_p^{r'} \subset C_n^{j \pm 1}$ et $C_p^{s'} \subset C_n^{i \mp 1}$. On dit alors que Γ_p est *zigzagante* (²) dans Γ_n.

Définition 4. — Soit C_n^l un maillon non extrémal de $\Gamma_n \in \Gamma$. Soit $K_{\nu n}^l \subset K . \overline{C}_n^l$ un continu tel que $K_{\nu n}^l . (\overline{C}_n^l - C_n^l) . C_n^{l-1} \neq \emptyset$ et $K_{\nu n}^l . (\overline{C}_n^l - C_n^l) . C_n^{l-1} \neq \emptyset$. On dit alors que $K_{\nu n}^l$ *traverse* C_n^l. La réunion K_n^l de tous les $K_{\nu n}^l$ qui traversent $C_{\nu n}^l$ est dit *ensemble sécant* de C_n^l.

Cela étant supposons que pour tout $\Gamma_n \in \Gamma$ la chaîne Γ_{n+1} soit zigzagante dans Γ_n. Alors K est héréditairement indécomposable (Bing, *loc. cit.*).

Lemme 1. — *Soit* $E \subset K$ *l'ensemble de tous les points p tels que pour une infinité de n le point p soit dans un continu sécant d'un maillon de* Γ_n. *Alors :* 1° E *est gerbé sur tout continu et dense partout sur* K; 2° *L'ensemble* E *est un* $F_{\sigma\delta}$ *effectivement de classe* 3.

Le 1° suit de la construction de E. Quant au 2°, comme K-K.E est réunion dénombrable d'éléments G_δ, deux à deux disjoints, le critère de non-élévation de classe (³) peut être mis en défaut.

Définition 5. — Un ensemble borélien de classe α et qui représente un corps de nombres complexes est désigné par $\mathfrak{K}_\alpha$. La lettre M désignant un ensemble quelconque du plan complexe, $\hat{M}$ désigne la famille des nombres complexes représentés par M.

(¹) Ce terme suggéré par M. Denjoy traduit le mot « snake-like » de M. Bing, *Duke Math. J.*, 18, 1951, p. 653-663.

(²) Traduit le mot « crooked » (*loc. cit.*).

(³) Lusin, *Leçons sur les ensembles analytiques*, p. 77.

I. *Il existe un ensemble* $\mathfrak{K}_4$ *qui est un* $F_{\sigma\delta\sigma}$.

E ayant la signification du lemme, nous montrons qu'il existe un ensemble E^4 aux propriétés suivantes : 1° E^4 est un F_σ contenu dans E et gerbé sur E; 2° $\mathfrak{K}_4$ représente le plus petit corps contenant $\hat{E} - \hat{E}^4$.

Soit $Q_{lk} = O_{lk}(E_1, E_2, \ldots, E_k)$ l'ensemble représentatif de tous les nombres complexes égaux à une expression rationnelle donnée de k variables $\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_k$ quand on les remplace par $e_1 \in E_1$, $e_2 \in E_2, \ldots, e_k \in E_k$ respectivement de toutes les façons possibles. Nous supposons que chaque E_i est un ensemble sécant le maillon C_n^i et que deux ensembles E_i, E_j entrant dans une même expression Q_{lk} ne sont pas contenus l'un dans l'autre. De ce que K est héréditairement indécomposable, suit alors $E_i . E_j = 0$. Cela étant, supposons les Q_{lk} rangés en suite simple $Q = \{Q_n\}_{n \in I}$. Si tous les $Q_n \in Q$ sont de mesure superficielle nulle, on pose $\mathfrak{K}_4 = \sum_n Q_n$. Sinon, soit $Q_{n_1} = O_{l_1 k_1}(E_1, \ldots, E_{k_1})$ un ensemble de mesure positive. Soit $\varepsilon_1 > 0$ un nombre arbitraire. Il existe alors un ensemble $F_1 \subset E$ fermé non dense sur E et réunion de continus sécants tels que mesure

$$[O_{l_1 k_1}(E_1 - E_1 . F_1, \ldots, E_{k_1} - E_{k_1} . F_1)] < \varepsilon_1.$$

Cela démontre l'existence d'un ensemble E^4 tel que le plus petit corps sur $\hat{E} - \hat{E}^4$ soit représenté par un ensemble $-F_{\sigma\delta}$. Je dis que $\mathfrak{K}_4$ est *effectivement de classe* 4. On le montre à l'aide de la proposition suivante :

Lemme 2. — *Quel que soit le continu* $K_0 \subset K$, *l'ensemble* $E . K_0$ *n'est pas contenu dans un* F_σ *totalement discontinu.*

Pour simplifier les notations on pose $K_0 = K$. Supposons la proposition fausse. Alors $E \subset \sum_n F_n$ où tout F_n est fermé et totalement discontinu. Il existe un domaine D_1 disjoint de F_1 séparant K et séparant tout continu sécant d'un maillon de Γ_1 qu'il coupe. Il existe de même un domaine $D_2 \Subset D_1$ disjoint de $F_1 + F_2$ séparant K ainsi que tout continu sécant d'un maillon de Γ_1 ou de Γ_2 qu'il coupe, etc. On aurait donc, en définitive $\prod_n D_n . E = 0$ bien que $\prod_n D_n$ séparerait tout continu sécant qu'il coupe, ce qui est absurde.

II. *Il existe un ensemble* $\mathfrak{K}_5$ *qui est un* $F_{\sigma\delta\sigma\delta}$.

On peut construire une suite $\mathfrak{K}_4^{(n)}$ d'ensembles-$F_{\sigma\delta\sigma}$ de classe 4 représentant des corps tels que $\mathfrak{K}_4^{(n+1)} \subset \mathfrak{K}_4^{(n)}$ avec $\mathfrak{K}_4^{n} - \mathfrak{K}_4^{(n-1)} \neq 0$. Posons $\mathfrak{K}_5 = \prod_n \mathfrak{K}_4^{(n)}$. L'ensemble $\mathfrak{K}_5$ est par construction un $F_{\sigma\delta\sigma\delta}$ et représente un corps. $\mathfrak{K}_5$ est *effectivement de classe* 5 : si P désigne le plan, $P - \mathfrak{K}_5$ est réunion dénombrable d'éléments-$G_{\delta\sigma\delta}$ deux à deux disjoints. Soit $\mathcal{E} = \{\mathcal{E}_n\}_{n \in I}$ la famille de ces éléments. Supposons par impossible que $cl(P - \mathfrak{K}_5) < 5$. En changeant

l'ordre des éléments de $\mathcal{E}$ on obtient $\mathcal{E}' = \{\mathcal{E}'_\mu\}_{\mu<\alpha}$ avec $\alpha < \Omega$ écrit dans l'ordre approprié à une famille d'ensembles clairsemés ([4]). Il existe dès lors pour tout μ un ensemble $\mathcal{H}'_\mu \supset \mathcal{E}'_\mu$ tel que $\mathrm{cl}\,\mathcal{H}'_\mu < 4$ et que si $\nu > \mu$ alors $\mathcal{H}'_\mu . \mathcal{E}'_\nu = \emptyset$. Pour les $\mu < \omega$ nous écrirons n. Si $m < n$ alors on peut supposer même

$$\mathcal{H}'_n . \mathcal{E}'_m = \emptyset. \tag{1}$$

Posons $H'_n = \mathcal{H}'_n . \mathcal{H}''_n$. On a $H'_n \supset \mathcal{E}'_n$ et $\mathrm{cl}\, H'_n < 4$. Donc dans tout voisinage du plan, $H'_n . \mathfrak{K}_5$ est dense partout sur $\mathfrak{K}_5$. Or tout sous-corps propre d'un corps étant gerbé sur ce dernier, $H'_n . \mathfrak{K}_5$ est un résiduel dense partout sur $\mathfrak{K}_5$ et la relation (1) impossible.

THÉORIE DES GROUPES. — *Sur certaines représentations unitaires des groupes de Lie semi-simples.* Note de M. **François Bruhat**, présentée par M. Jacques Hadamard.

Le but de cette Note est d'indiquer une démonstration de l'irréductibilité de certaines représentations unitaires des groupes de Lie semi-simples et en particulier de « presque toutes » celles récemment considérées par Harish-Chandra ([1]). Nous conservons les notations de nos Notes antérieures ([2]).

1. Soit G un groupe de Lie : étant donnée une représentation unitaire $\{\mathcal{H}, U\}$ de G, nous désignerons par $\mathcal{H}^0$ le sous-espace des vecteurs différentiables de $\mathcal{H}$ muni de la topologie de la convergence compacte sur G de la fonction $U_x a$ et de chacune de ses dérivées et par U^0 la représentation évidente de G dans $\mathcal{H}^0$. Soit Γ un sous-groupe fermé de G, tel qu'il n'y ait qu'un nombre fini de doubles classes mod $\Gamma : \Gamma$ dans G et soit $\{\mathcal{E}, L\}$ (resp. $\{\mathcal{F}, M\}$) une représentation unitaire irréductible de dimension quelconque de Γ : les théorèmes 1 et 2 de (I) sont encore valables, pour les représentations unitaires induites U^L et U^M de G, en remplaçant la condition « $a(\xi)\overline{\beta(x^{-1}\xi x)}$ n'est pas contenue dans $V_x(\xi)$ » par la condition (A) : « aucune composante irréductible de $V_x(\xi)$ n'est un quotient de la représentation $\xi \to L^0_\xi \otimes \overline{M}^0_{x^{-1}\xi x}$ de L_x dans le produit tensoriel topologique complété $\mathcal{E}^0 \hat{\otimes} \overline{\mathcal{F}^0}$ ».

2. Soit $\mathfrak{g}_0$ une algèbre de Lie semi-simple réelle : $\mathfrak{g}$, $\mathfrak{h}_0^{-1}$, Σ', etc. ont la même signification que dans (II). Soit $\mathfrak{h}'$ le sous-espace de $\mathfrak{h}$ orthogonal aux racines de $\mathfrak{g}$ suivant $\mathfrak{h}$ contenues dans un certain sous-espace vectoriel du dual de $\mathfrak{h}$. Nous supposerons que les k premiers vecteurs ($1 \leq k < m$) de la base de Weyl de $\mathfrak{g}$ considérée dans (II) forment une base de $\mathfrak{h}'$ et nous désignerons par Σ'_1 (resp. Σ'_2) l'ensemble des racines de Σ' non nulles (resp. nulles) sur $\mathfrak{h}'$. Soit $\mathfrak{m}'$

([4]) Lusin, *loc. cit.*, p. 123.

([1]) *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.*, 40, 1954, p. 1076-1080.

([2]) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 38 (I) et p. 550 (II).

(resp. $\mathfrak{n}'$) le sous-espace de $\mathfrak{g}$ engendré par $\mathfrak{h}^1$, l'orthogonal $\mathfrak{h}''$ de $\mathfrak{h}'$ dans $\mathfrak{h}^{-1}$ et les $\mathbf{e}_\alpha$ et $\mathbf{e}_{-\alpha}$ pour $\alpha \in \Sigma'_2 \cup \Sigma''$ (resp. par les $\mathbf{e}_\alpha$ pour $\alpha \in \Sigma'_1$) : $\mathfrak{m}'$ (resp. $\mathfrak{n}'$) est une sous-algèbre réductive (resp. nilpotente) de $\mathfrak{g}$. Nous poserons $\mathfrak{m}'_0 = \mathfrak{m}' \cap \mathfrak{g}_0$, $\mathfrak{n}'_0 = \mathfrak{n}' \cap \mathfrak{g}_0$, $\mathfrak{h}'_0 = \mathfrak{h}' \cap \mathfrak{g}_0$.

Soit G un groupe de Lie semi-simple d'algèbre de Lie $\mathfrak{g}_0$. Soient H′ et N′ les sous-groupes engendrés par $\mathfrak{h}'_0$ et $\mathfrak{n}'_0$: H′N′ est un sous-groupe fermé résoluble. Le centralisateur de H′ est de la forme de M′H′, M′ étant un sous-groupe fermé résoluble. Le centralisateur de H′ est de la forme M′H′, M′ étant un sous-groupe fermé de G, d'algèbre de Lie $\mathfrak{m}'_0$ et tel que $M' \cap H' = \{e\}$. Posons $\Gamma' = M'H'N'$: Γ′ est un sous-groupe fermé de G, contenant le sous-groupe Γ de (II). Il existe donc un système *fini* $\{x_s\}$ de représentants des doubles classes $\text{mod}\,\Gamma' : \Gamma'$ distinctes de Γ′ tel que $\text{ad}\,x_s$ conserve $\mathfrak{h}$ et ne soit pas l'identité sur $\mathfrak{h}'_0$. Décomposons le revêtement universel $\widehat{M}'_0$ de la composante connexe M'_0 de e dans M′ en produit direct de son centre A et de groupes simples : soit K (resp. P, resp. Q) le produit des composants simples compacts (resp. non compacts de centre infini, resp. fini) et soit $\mathfrak{p}$ la sous-algèbre de $\mathfrak{g}_0$ correspondant à P. Posons $\mathfrak{h}_1 = \mathfrak{h}''_0 \cap \mathfrak{p}$ soit $\mathfrak{h}_2$ l'orthogonal de $\mathfrak{h}_1$ dans $\mathfrak{h}''_0$ et posons $H_2 = \exp \mathfrak{h}_2$.

On démontre qu'il existe des racines $\beta_j (j = 1, 2, \ldots, p)$ deux à deux orthogonales et telles que les $\mathbf{h}_{\beta_j}$ forment une *base* de $\mathfrak{h}_1$. Soit $\{\mathcal{K}, U\}$ une représentation unitaire de M'_0 qui se décompose sur $\widehat{M}'_0$ en produit tensoriel d'une représentation unitaire irréductible de dimension finie de $A \times K \times Q$ par une représentation unitaire irréductible $\{\mathcal{H}, V\}$ de P du type suivant : soit S le sous-groupe image réciproque dans P d'un sous-groupe compact maximal du quotient de P par son centre. É. Cartan a montré que l'espace homogène P/S est un domaine borné homogène pour une structure analytique complexe obtenue en identifiant P/S à un ouvert d'un sous-groupe complexe du groupe adjoint de l'algèbre complexifiée de $\mathfrak{p}$ ([3]), ce qui permet de définir un *multiplicateur* $\mu(\dot{p}, q)$ sur $P/S \times P$ à valeurs dans le groupe S^* complexifié de S. Soit $\{\mathcal{E}, L\}$ le prolongement à S^* d'une représentation unitaire irréductible (de dimension finie) de S : V sera la représentation unitaire définie par $(V_\rho f)(\dot{q}) = L^{-1}_{\mu(p^{-1}, \dot{q})} f(\widehat{\dot{pq}})$ dans l'espace de Hilbert $\mathcal{H}$ des fonctions analytiques complexes sur P/S à valeurs dans $\mathcal{E}$ et telles que $L^{-1}_{\mu(p^{-1}, \dot{p})} f(\dot{p})$ soit de carré sommable pour la mesure invariante sur P/S. On montre facilement que V est irréductible ([4]). Remarquons que comme H_2 est contenu dans l'image de $A \times Q$, U se réduit à un scalaire λ sur H_2.

Soit $\{\widetilde{\mathcal{K}}, \widetilde{U}\}$ une représentation unitaire irréductible de M′ qui restreinte à M'_0

([3]) *Abhand. Mat. Sem. Univ. Hamburg*, 11, 1936, p. 116-170.

([4]) V est unitairement équivalente à la représentation π_ξ introduite par Harish-Chandra dans ([1]), en prenant pour ξ le poids dominant de L.

se décompose en somme finie de représentations de la forme $m \to U_{y_i^{-1} m y_i} = {}^i U_m$, avec $y_i \in M'$ ($i = 1, 2, \ldots, l$) (⁵). Soit χ un caractère unitaire de H' (donc de $H' N'$) :

THÉORÈME (⁶). — *La représentation unitaire de* G *induite par la représentation* $mhn \to \chi(h) \tilde{U}_m$ *de* Γ' *est irréductible, sauf peut-être pour* χ *appartenant à un ensemble de mesure nulle (dépendant de* $\tilde{U}$*) du dual de* H'.

Démonstration. — Si l'automorphisme $g \to x_s^{-1} g x_s$ envoie H' dans $H_2 H'$, on montre exactement comme dans (II) que la condition (A) est réalisée, sauf peut-être s'il existe un indice i tel que $\chi(h) = \tilde{\chi}(y_i^{-1} x_s^{-1} h x_s y_i)$, en posant $\tilde{\chi}(ab) = \chi(a) \lambda(b)$ pour $a \in H'$ et $b \in H_2$. Dans le cas contraire, il existe un élément $\mathbf{u}$ de $\mathfrak{h}'_0$ tel que $ad\, x_s^{-1} \mathbf{u} + \mathbf{v} = \mathbf{w} + \sum_{j=1}^{j=\rho} \mu_j \mathbf{h}_{\beta_j}$, avec $\mathbf{v} \in \mathfrak{h}'_0$, $\mathbf{w} \in \mathfrak{h}_2$ et les μ_j scalaires non tous nuls (et par suite $\mathbf{v} \neq \mathbf{u}$). Or, si $\mu_j \neq 0$,

$$ {}^t ad\, x_s \beta_j \in \varepsilon_j \Sigma'_1 \qquad (\varepsilon_j = \pm 1). $$

Soit alors N_s le sous-groupe correspondant à la sous-algèbre engendrée par les $\mathbf{e}_\gamma$ avec $\gamma \in \Sigma'_1 \cap \pm {}^t ad\, x_s^{-1} \Sigma'_2$: $H' N_s$ est un sous-groupe résoluble de Γ'_{x_s} de groupe dérivé N_s. Si (A) n'est pas satisfaite, on montre qu'il existe une composante irréductible σ (de dimension 1) d'une représentation $V_r(\xi)$ restreinte à $H' N_s$, un indice i et une forme linéaire continue $\varphi \neq 0$ sur $\mathcal{H}^0$ satisfaisant à

$$ \mu_j\, {}^{ti}V^0_{\mathbf{e}(j)} \varphi = 0 \qquad \text{pour } j = 1, 2, \ldots, p; $$

$$ \sum_{j=1}^{j=\rho} \mu_j\, {}^{ti}V^0_{\mathbf{h}(j)} \varphi = (\sigma(\mathbf{u}) + \chi(\mathbf{u}) - \chi(\mathbf{v}) - \lambda(ad\, y_i^{-1} \mathbf{w}))\varphi, $$

où la notation $\mathbf{e}(j)$ désigne $\mathbf{e}_{\varepsilon_j \beta_j}$, et $\mathbf{h}(j)$ désigne $\mathbf{h}_{\beta_j}$.

Or ce système d'équations n'a pas « en général » de solutions non nulles.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Un théorème sur les automorphismes d'une variété algébrique projective. Application aux fibrés et à une conjecture d'Igusa.* Note de M. **André Blanchard**, présentée par M. Joseph Pérès.

1. Soit V une variété compacte kählérienne; soit F un fibré principal de groupe C^* (noté additivement), de base V, défini au moyen d'ouverts U_j et de fonctions f_{jk} (mod 1), et g un automorphisme de V appartenant à G^0 (groupe connexe des automorphismes de V); on peut définir le fibré $g(F)$ par les

---

(⁵) Comme M'/M'_0 est fini, il suffit pour obtenir $\tilde{U}$ de décomposer la représentation unitaire de M' induite par U.

(⁶) Dans le cas où $Q = \{e\}$ (représentations « non dégénérées » de G), ce théorème résout « en général » un problème posé par Harish-Chandra dans (¹).

ouverts $g(U_j)$ et les fonctions $f_{jk}(g^{-1}(x))$. Le fibré $g(F)-F$ est un fibré de classe caractéristique nulle : il détermine un point de la variété de Picard $P(V)$ (laquelle sera considérée comme l'espace des formes antiholomorphes modulo celles dont la partie réelle est à périodes demi-entières). De même si X est une transformation infinitésimale appartenant à G^0, soit $\theta(X)F$ le fibré de fibre C défini par les U_j et les fonctions $-\theta(X)f_{jk}$; il est facile de montrer que si $g=\exp\theta(X)$, l'invariant du fibré $\theta(X)F$ (qui est une forme antiholomorphe) réduit modulo les formes dont la partie réelle est à périodes demi-entières est le point de $P(V)$ correspondant à $g(F)-F$.

Ceci étant on peut écrire $df_{jk}=h_k-h_j$, h_j étant une forme harmonique de type (1, 0) définie dans U_j; la forme $R=-dh_j$ définie partout est un représentant de la classe caractéristique réelle de F. On remarque que R est une forme réelle car elle est harmonique, d commutant avec Δ, et à périodes entières. On a $\theta(X)f_{jk}=i(X)df_{jk}=i(X)h_k-i(X)h_j$, l'invariant du fibré $\theta(X)F$ est donc la partie harmonique de type (0, 1) de $-d(i(X)h_j)=i(X)dh_j-\theta(X)h_j$, donc la partie harmonique de type (0, 1) de $-i(X)R$, ou encore (R étant une forme réelle) la forme antiholomorphe dont la partie réelle est $-(1/2)H(i(X)R)$, H étant l'opérateur partie harmonique défini par la métrique kählérienne.

La forme fermée R de type (1,1) est différence de deux formes de Kähler, ce qui nous amène à étudier $H(i(X)Q)$, Q étant une forme de Kähler. Soit y une forme harmonique de degré 1, on a

$$(y, H(i(X)Q))=(y, i(X)Q)=-(y, Cx)=\int_V i(X)\, Cy\frac{Q^n}{n!}$$

les produits scalaires étant définis par la métrique correspondante à Q, et x étant la forme que cette même métrique fait corrrespondre au champ X. Or $i(X)Cy$ est la constante (X, Cy), X étant le champ constant image de X dans la variété d'Albanese $A(V)$. Il en résulte que *la classe de* $g(F)-F$ *ne dépend que de* F *et de la translation* g' *de* $A(V)$ *déterminée par* g.

Si V est une variété algébrique, supposons que Q soit une forme de Hodge et X une période de $A(V)$ [car on peut maintenant considérer des vecteurs finis dans $A(V)$]. Soit alors y_k une base des formes y réelles telles que Cy_k soit à périodes entières. Tous les (X, Cy_k) sont entiers, mais

$$(Cy_k, x)=\int_V (Cy_k)\wedge {}^*x=\int_V (Cy_k)\wedge(HCx)\wedge\frac{Q^{n-1}}{(n-1)!}$$

La forme $H(i(X)Q)$ est alors à périodes rationnelles, d'où l'on déduit :

THÉORÈME 1. — *Soit* Φ *un sous-groupe fini du groupe des translations de la variété d'Albanese* $A(V)$ *d'une variété algébrique projective* V ; *soit* N_Φ *l'image inverse de* Φ *dans* G^0, *groupe connexe des automorphismes de* V. *Alors il existe un plongement de* V *dans un espace projectif complexe tel que les automorphismes appartenant à* N_Φ *soient induits par des homographies.*

2. Soit E(B, F) un espace fibré analytique complexe kählérien ([1]) dont la fibre et la base sont des variétés algébriques et dont le groupe structural est connexe; si A(E) est une variété algébrique, alors E est une variété algébrique. Remarquons d'abord qu'il existe des homomorphismes i de A(F) dans A(E) et p de A(E) dans A(B); E étant envoyé sur B il est immédiat que A(E) est envoyé sur A(B), d'autre part toute forme holomorphe de degré 1 de F est induite par une forme de E ([1]) donc l'image de A(F) dans A(E) a même dimension que A(F). Comme $p \circ i = 0$ et $b_1(E) = b_1(B) + b_1(F)$ on voit que A(E) est fibré sur A(B), la fibre étant un quotient de A(F) par un groupe fini; or dans une variété abélienne toute sous-variété abélienne admet une supplémentaire qui la coupe en un nombre fini de points ([2]). Nous pouvons donc réduire le groupe structural à un groupe N_Φ dont l'image dans le groupe des translations de A(F) est un groupe fini Φ; le théorème 1 nous ramène alors au cas des fibrés dont la fibre est un espace projectif complexe ([3]). La nécessité des conditions suivantes étant traitée dans ([1]) on a :

THÉORÈME 2. — *Soit* E(B, F) *un espace fibré analytique complexe compact de base* B *et de fibre* F, *et à groupe structural connexe. Pour que* E *soit une variété algébrique projective, il faut et il suffit que les conditions suivantes soient réunies :*

1° B *et* F *sont des variétés algébriques projectives;*

2° $b_1(E) = b_1(B) + b_1(F)$;

3° *La variété d'Albanese* A(E) *est une variété abélienne.*

3. Igusa a conjecturé qu'une variété kählérienne non algébrique est à un éclatement près un espace fibré en tores complexes sur une variété algébrique. Cette conjecture n'est pas vraie comme on le voit sur le contre-exemple suivant : soit T un tore complexe défini par deux coordonnées x et y, et quatre périodes $(1,0)$, $(0,1)$, (ia, ib), (ic, id); où a, b, c et d sont linéairement indépendants sur le corps des nombres rationnels, de sorte que T n'admet ni fonctions méromorphes ni sous-variétés. Soit D la droite projective complexe définie par une coordonnée u (pouvant prendre la valeur infinie). On considère le fibré E de fibre D et de base T dont les points sont les triples (x, y, u) avec identification des points

$$(x, y, u),\quad (x+1, y, u+1),\quad (x, y+1, u),\quad (x+ia, y+ib, u)\quad \text{et}\quad (x+ic, y+id, u),$$

E est kählérien et sa variété d'Albanese est T ([1]).

On peut montrer directement que si E provenait par éclatement d'une variété W fibrée principale en tores sur une variété algébrique, W serait nécessairement isomorphe à $D \times T$, et pour des raisons homologiques E serait nécessairement isomorphe à W (les nombres de Betti augmentent lors d'un

---

([1]) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2281.

([2]) A. WEIL, *Variétés abéliennes et courbes algébriques*, Paris, 1948.

([3]) K. KODAÏRA, *Ann. math.*, 60, 1954, p. 28

éclatement) ce qui est faux. E possède une propriété plus forte : *il n'existe sur* E *aucune fonction méromophe non constante* (4). En effet si T_∞ désigne la section de E définie par $u=\infty$, il suffit de montrer que E n'admet pas d'autre diviseur que T_∞, or $E - T_\infty$ est un espace fibré non trivial de fibre C; tout diviseur de E se projette *sur* la base T chaque point de T étant projection d'un nombre fini fixe de points du diviseur, si ce diviseur est distinct de T_∞, il ne peut rencontrer T_∞ (car l'intersection devrait être de dimension 1, mais T n'a pas de sous-variétés autres que ses points) de sorte qu'en faisant une opération de moyenne on obtiendrait une section holomorphe de $E - T_\infty$.

Le théorème 2 incite à poser une conjecture plus faible que celle d'Igusa : *existe-t-il une variété kählérienne non algébrique dont la variété d'Albanese soit algébrique ?*

CALCUL NUMÉRIQUE. — *Détermination de vecteurs propres de certaines matrices à déterminant faible.* Note (*) de M. **Jean Peltier**, présentée par M. Joseph Pérès.

1. *Position du problème.* — Les principales méthodes d'analyse de matrices conduisent à des résultats satisfaisants dans de nombreux cas. Elles nécessitent par contre des calculs de grande capacité pour certaines matrices complètes à déterminant faible et dont les éléments diagonaux, resserrés entre des limites assez étroites (0,5 et 1,5 par exemple), sont très supérieurs aux éléments non diagonaux. C'est le cas de certaines matrices complètes auxquelles peuvent conduire les recherches de chimie théorique. Leurs valeurs propres sont voisines des éléments diagonaux, de sorte qu'une valeur propre physiquement acceptable peut entacher d'erreurs relatives importantes les éléments diagonaux de la matrice caractéristique et, partant, compromettre la précision des composantes de la direction propre correspondante.

Nous proposons une méthode qui permet d'améliorer, rapidement et de façon très satisfaisante, des résultats insuffisamment précis obtenus par des calculs effectués avec une capacité raisonnable (8 ou 10 chiffres par exemple, capacité des machines de bureau actuelles).

2. *Solution proposée.* — Soit à résoudre le système d'équations linéaires

$$f_j(x_i) = \sum_{i=1}^{n} A_i^j x_i = 0 \qquad (j = 1, 2, \ldots, n), \tag{1}$$

avec

$$A_i^j = a_i^j + \varepsilon_i^j \lambda, \qquad \text{où } \varepsilon_i^i = 1; \qquad \varepsilon_i^j = 0 \qquad (i \neq j),$$

(4) Cette remarque m'a été communiquée par K. Kodaïra.

(*) Séance du 1er juin 1955.

pour une valeur propre λ_0 de la matrice $\| a_i^j \|$ connue avec une certaine approximation. Réduisons, par la méthode de M. Couffignal (¹), le tableau $\| A_i^j / 1_n \|$, 1_n désignant le déterminant unité d'ordre n. Le réduit d'ordre $(n-1)$ de ce tableau pour le déterminant $|A_i^j|$ est formé d'une seule colonne $\| \alpha_k^l / \xi_p \|$, avec $p = 1, 2, \ldots, (k-1), (k+1), \ldots, n$. Les nombres ξ_p et $\xi_k = 1$ constituent, à un facteur numérique près, la solution du système

$$(2) \qquad \sum_{i=1}^{n} A_i^j x_i = 0 \qquad (j = 1, 2, \ldots, l-1, l+1, \ldots, n).$$

La valeur de $f_l(x_i)$ pour cette solution est α_k^l. Les résidus de toutes les équations (2) sont pratiquement nuls. Soit R_l la valeur de f_l pour la solution normalisée :

$$\eta_i = \frac{\xi_i}{\sigma} \quad (i = 1, 2, \ldots, n), \qquad \text{où} \quad \sigma = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} \xi_i^2}.$$

On a

$$R_l = \frac{\alpha_k^l}{\sigma}.$$

La solution cherchée du système (1) s'obtient en annulant R_l. A cet effet, résolvons par la méthode de Newton généralisée, à partir des valeurs approchées λ_0, η_i, le système (1) auquel est adjointe l'équation :

$$\sum_{i=1}^{n} y_i^2 - 1 = 0, \qquad \text{où} \quad y_i = \frac{x_i}{\sqrt{\sum_{i=1}^{n} x_i^2}}.$$

La méthode de Newton consiste à substituer à ce système le suivant :

$$(3) \qquad \begin{cases} g_j(h_i, \mu) \equiv \sum_{i=1}^{n} A_i^j h_i + y_j \mu + R_j = 0 & (R_j = 0 \text{ pour } j \neq l), \\ g_{n+1}(h_i) \equiv \sum_{i=1}^{n} y_i h_i & = 0, \end{cases}$$

linéaire en $h_i = \delta y_i$ et $\mu = \delta\lambda$.

Sa matrice admet comme sous-matrice la matrice du système (1), de sorte que sa résolution est rapide. En effet, les réduits d'ordre $n-1$, pour le déterminant A_i^j, de la colonne (λ) des coefficients de μ dans (3) et de la colonne (R) des termes constants sont de la forme

$$\left\| \begin{array}{c|c} b_\lambda^l & R_l \\ \hline \beta_p & 0 \end{array} \right\|.$$

(¹) *Rev. sci.*, 82, 1944, p. 67-78.

Pour obtenir les éléments de la ligne de rang $(n+1)$ de ce réduit, il n'est pas nécessaire de calculer les transformés successifs des coefficients de g_{n+1} : ces éléments sont en effet les résidus donnés, pour l'équation (g_{n+1}), par les nombres du demi-tableau inférieur. On a

$$b_\lambda^{n+1} = \left(\sum_{p=1}^{k-1} + \sum_{p=k+1}^{n}\right) y_p \beta_p.$$

L'élément de la colonne (R) est nul, puisque, tous les $R_j (j \neq l)$ étant nuls, les nombres du demi-tableau inférieur sont aussi nuls.

On a de même pour la colonne (k)

$$\alpha_k^{n+1} = \left(\sum_{p=1}^{k-1} + \sum_{p=k+1}^{n}\right) y_p \xi_p + y_k.$$

Finalement, la solution (h_i, μ) cherchée est le réduit d'ordre 2 du tableau

$$\left\|\begin{array}{cc|c} \alpha_k^l & b_\lambda^l & R_l \\ \alpha_k^{(n+1)} & b_\lambda^{n+1} & 0 \\ \hline & & 0 \\ \xi_p & \beta_p & \vdots \\ & & 0 \end{array}\right\| \quad \text{pour le déterminant} \quad \begin{vmatrix} \alpha_k^l & b_\lambda \\ \alpha_k^{n+1} & b_\lambda^{n+1} \end{vmatrix}.$$

L'amélioration ainsi obtenue pour les valeurs y_i et λ_0 est en général tout à fait suffisante. Des exemples numériques ont montré qu'à partir d'une valeur propre λ ayant quatre figures exactes et d'une direction propre ayant, pour composantes normalisées, des nombres dont la troisième figure est erronée, cette méthode a permis d'obtenir deux et parfois trois figures exactes supplémentaires.

CALCUL ANALOGIQUE. — *Modèles analogiques électriques à trois dimensions pour l'étude des écoulements de filtrations à surface libre.* Note (*) de M. **Pierre Huard de la Marre**, présentée par M. Joseph Pérès.

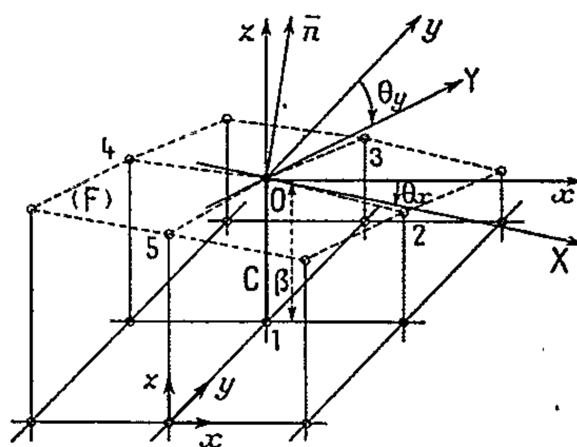
Si théoriquement les analogies électriques s'appliquent aussi bien aux problèmes de filtration tri-dimensionnels qu'aux problèmes plans, la réalisation des modèles analogiques à trois dimensions et leur utilisation posent quelques difficultés, principalement en ce qui concerne la représentation de la surface libre, inconnue *a priori*, et que l'on doit déterminer par approximations successives ([1]). Le procédé de la cuve reste toujours possible, mais devient long et onéreux (cuve entièrement fermée, difficultés d'exploration du

(*) Séance du 23 mai 1955.

([1]) P. Huard de la Marre, *La Houille blanche*, n° A, 1953, p. 87-101.

champ à l'intérieur du modèle, changement d'une partie de la cuve à chaque approximation de la surface libre). C'est pourquoi j'ai été amené à mettre au point deux procédés, de précision moindre, mais plus rapides, l'un basé sur l'utilisation de réseaux de conductances, l'autre sur l'emploi de modèles analogiques solides en plâtre.

1. *Les réseaux.* — L'emploi des réseaux de conductances ne pose aucun problème en ce qui concerne la région intérieure du modèle, même dans le cas de mailles rectangulaires inégales [2]. A la frontière, la condition de Dirichlet (potentiels connus imposés), se représente avec précision (les résistances des brins coupés du réseau étant prises proportionnelles à leurs longueurs).



La condition de Neumann (c'est-à-dire, dans le cas du problème envisagé ici, $d\varphi/dn = 0$, $\vec{n}$ étant la normale à la surface frontière), est moins simple à réaliser. Considérons un réseau à mailles cubiques (pour simplifier l'exposé) et sa frontière (F) (*figure*). La conductance c, aboutissant sur (F) en O, est parcourue par une intensité $I = (\varphi_0 - \varphi_1)c$, et l'on sait que pour satisfaire à l'équation de Laplace écrite au nœud 1, $c = (1/\beta)$, en prenant pour unité les conductances des brins complets du réseau de longueur unité. On a alors $I = (\varphi_0 - \varphi_1)(1/\beta) \simeq \varphi'_z$. Le potentiel en $O(\varphi_0)$ n'est pas connu et ne peut être imposé, mais il faut pourtant alimenter c en y injectant l'intensité I. Or, supposant connus les gradients φ'_X et φ'_Y suivant les directions X et Y de la figure, on vérifie que la condition $d\varphi/dn = 0$ entraîne

$$\varphi'_z = \frac{\dfrac{\varphi'_X \sin\theta_x}{\cos^2\theta_x} + \dfrac{\varphi'_Y \sin\theta_y}{\cos^2\theta_y}}{1 + \mathrm{tg}^2\theta_x + \mathrm{tg}^2\theta_y}.$$

Compte tenu de ce que $\varphi'_X \simeq (\varphi_2 - \varphi_4)/(\overline{4,2})$; $\varphi'_Y \simeq (\varphi_3 - \varphi_5)/(\overline{5,3})$, on a enfin

$$(1) \qquad I = \frac{\mathrm{tg}\,\theta_x(\varphi_2 - \varphi_4) + \mathrm{tg}\,\theta_y(\varphi_3 - \varphi_5)}{2(1 + \mathrm{tg}^2\theta_x + \mathrm{tg}^2\theta_y)}.$$

Les potentiels φ ne sont pas connus *a priori*, mais on peut régler les I par des itérations.

---

(2) G. LIEBMANN, *Brit. J. Appl. Phys.*, 5, n° 10, 1954, p. 362-366.

On a des formules analogues dans le cas où $d\varphi/dn$ est donné différent de zéro et aussi pour le cas de mailles inégales. Dans le cas $d\varphi/dn = 0$, si l'on choisit les mailles de façon que la frontière ne passe que par des nœuds, on peut prendre les I nuls, ce qui supprime les itérations. Mais cette dernière simplification n'est possible que si la surface F est connue, ce qui n'est pas le cas pour la surface libre d'infiltration.

Par contre, dans ce cas, les différences de potentiels $(\varphi_i - \varphi_j)$ de l'équation (1) sont, pour un choix convenable d'unités, égales aux différences de cotes $(z_i - z_j)$ des points i et j considérés. Au cours de la recherche de la position de la surface libre, à chaque approximation donnée, on peut substituer dans (1) la quantité connue $(z_i - z_j)$ à $(\varphi_i - \varphi_j)$, ce qui apporte une erreur dans le calcul de I. Mais cette erreur tend vers zéro quand les approximations de la surface libre tendent vers sa position exacte. La méthode converge rapidement (quatre ou cinq approximations suffisent). Les intensités sont calculées facilement à l'aide d'abaques. On peut mener simultanément les itérations relatives aux frontières isolantes connues (s'il y a lieu) et celles de la surface libre.

J'ai éprouvé la valeur pratique de la méthode dans l'étude d'un barrage isotrope à trois dimensions, reposant sur un sous-sol perméable, l'ensemble étant limité par une vallée imperméable en forme de dièdre rectangle. Le modèle a été réalisé avec très peu de mailles, afin de réduire le nombre des injections sur la surface libre. Les résultats ont été vérifiés à la cuve rhéoélectrique : l'écart maximum de la surface libre (situé dans sa partie verticale où elle se raccorde avec le drain) était de 5 % de la hauteur de charge, et celui relatif aux mesures du potentiel de l'ordre de 2 %.

Le grand intérêt des réseaux est de pouvoir traiter les problèmes de filtration en milieux zonés, hétérogènes et anisotropes, le calcul des conductances faisant intervenir très simplement les valeurs de perméabilités.

2. *Les modèles en plâtre.* — L'étude des problèmes en milieux isotropes et homogènes peut se faire à l'aide de modèles analogiques, réalisés à l'aide d'un matériau conducteur solide, facile à travailler pour l'ajustement de la surface libre [ces modèles correspondant à ceux réalisés en papier conducteur, relatifs aux problèmes plans, *cf.* ([1])].

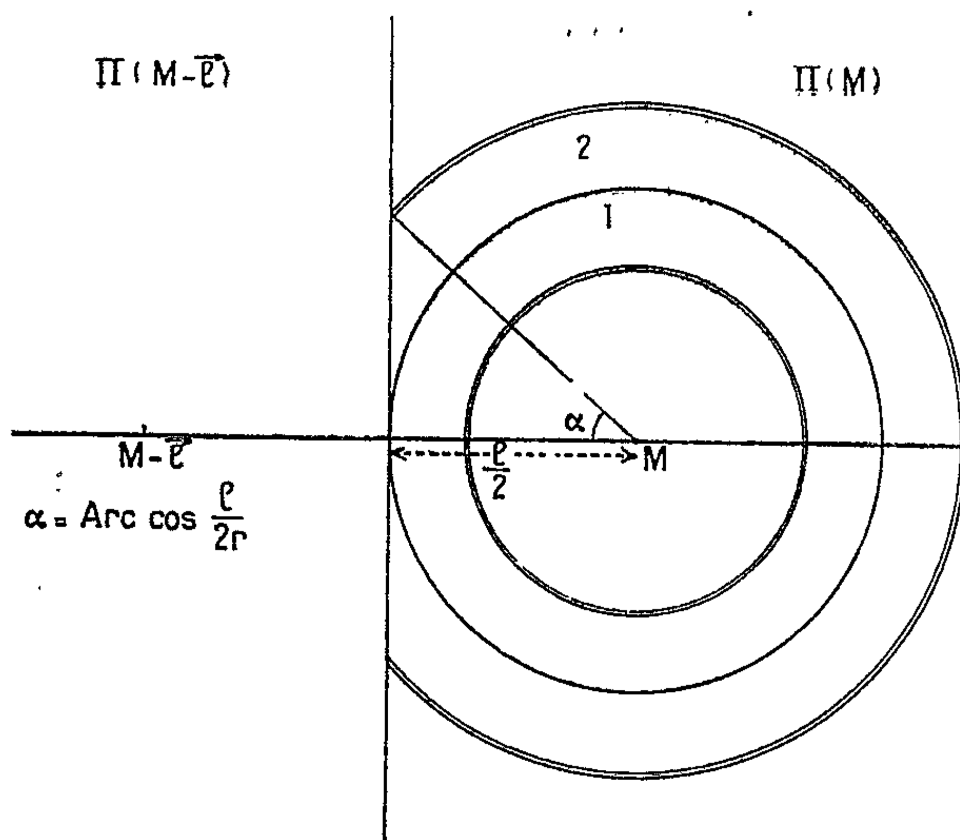
Le plâtre gâché à l'eau dans des proportions convenables, et utilisé frais, présente les qualités électriques et mécaniques requises pour de tels modèles. Sa conductivité, par contre, varie avec le temps, et doit être mesurée au moment de l'expérience (comme pour les modèles en papier conducteur). Le potentiel est relevé à l'intérieur du plâtre à l'aide de sondes ponctuelles noyées.

Le cas du barrage cité plus haut et étudié à l'aide de cette technique a donné un écart maximum de la surface libre (par rapport à la cuve) de l'ordre de 8 % de la hauteur de charge. L'erreur maximum sur le potentiel relevé était de l'ordre de 3 %. Cette précision convient amplement aux besoins de la pratique.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Modèle statistique suggéré par la distribution de grains d'argent dans les films photographiques.* Note (*) de M. **Bernard Picinbono**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'auteur propose un modèle statistique pour représenter la distribution des grains d'argent sur les émulsions photographiques et en déduit les propriétés statistiques de la transparence.

J'étudie ici un schéma statistique destiné à fournir un modèle possible pour représenter les fluctuations de transparence, en fonction du point, d'un film photographique développé après avoir été uniformément impressionné. L'émulsion est supposée formée de grains circulaires entièrement opaques distribués sur un fond entièrement transparent. Les centres M_j de ces cercles sont distribués dans le plan suivant une loi de Poisson uniforme et de paramètre d; les rayons sont des variables aléatoires R indépendantes entre elles et indépendantes de la position des centres; je suppose les R de même loi, cette loi étant caractérisée par une fonction de répartition $p(r)$: $p(r) = \Pr[R < r]$.



Soit T(M) la transparence en un point M du film. T(M) est définie de la manière suivante :

$$T(M) = \begin{cases} 0 & \text{si M est recouvert par au moins un cercle,} \\ 1 & \text{si M n'est recouvert par aucun cerccle.} \end{cases}$$

1. Moyenne du premier ordre : $E\{T(M)\}$. — Supposons le plan divisé en cellules g_i indépendantes. Je dirai que, par rapport à M, une cellule g_i présente

(*) Séance du 23 mai 1955.

le caractère A si g_i ne contient aucun point M_j centre de cercle recouvrant M, et le caractère B dans le cas contraire. On a alors

$$E\{T(M)\} = \Pr\{T(M) = 1\} = \prod_i P_i,$$

où P_i est la probabilité pour que g_i présente le caractère A.

En prenant pour g_i des anneaux concentriques (centre M, extension $2\pi r\,dr$, on trouve

$$P_i = e^{-n_0} + e^{-n_0}\frac{n_0}{1!}p(r) + \ldots + e^{-n_0}\frac{n_0^n}{n!}[p(r)]^n + \ldots = \exp\{-n_0[1-p(r)]\}$$

avec

$$n_0 = d.2\pi r\,dr.$$

Donc

$$E\{T(M)\} = \exp\left\{-2\pi d\int_0^\infty [1-p(r)]r\,dr\right\}.$$

2. Moyennes du second ordre. — *a. Écart quadratique réduit.* — Puisque T(M) ne prend que les valeurs 0 et 1, $T(M) = [T(M)]^2$ et

$$X = \frac{E\{[T(M) - E\{T(M)\}]^2\}}{[E\{T(M)\}]^2} = \frac{1 - E\{T(M)\}}{E\{T(M)\}}.$$

b. Fonction de corrélation : $C(\vec{l}) = E\{T(M-\vec{l})T(M)\}$. — Le problème étant isotrope $C(\vec{l})$ ne dépend que de $|\vec{l}|$.

Je dirai maintenant que g_i présente le caractère A si elle ne contient aucun point M_j centre de cercle recouvrant au moins l'un des points M et $M-\vec{l}$ et le caractère B dans le cas contraire.

Pour diviser le plan en cellules g_i nous traitons séparément les deux demi-plans $\Pi(M)$ et $\Pi(M-\vec{l})$ limités par la médiatrice du segment $(M, M-\vec{l})$. Dans l'un de ces demi-plans $\Pi(M)$, pour fixer les idées, nous prenons pour g_i des anneaux centrés sur M et limités s'il y a lieu à $\Pi(M)$. Soit P_1 la probabilité pour que toutes les cellules de $\Pi(M)$ constituées d'anneaux de rayons inférieurs à $l/2$ présentent le caractère A, P_2 la probabilité du même phénomène pour les autres cellules de $\Pi(M)$. Puisqu'il y a indépendance entre les deux demi-plans, on a

$$C(l) = \Pr\{T(M)T(M-\vec{l}) = 1\} = [P_1 \times P_2]^2$$

et par un calcul simple on trouve

$$P_1 = \exp\left\{-2\pi d\int_0^{\frac{l}{2}} [1-p(r)\,r\,dr]\right\};$$

$$P_2 = \exp\left\{-2d\int_{\frac{l}{2}}^{\infty}\left[\pi - \operatorname{Arc\,cos}\frac{l}{2r}\right][1-p(r)]\,r\,dr\right\}.$$

Au total

$$C(l) = \exp\left\{-4d\left(\pi\int_0^{\frac{l}{2}}[1-p(r)]\,r\,dr + \int_{\frac{l}{2}}^{\infty}\left[\pi - \operatorname{Arc\,cos}\frac{l}{2r}\right][1-p(r)]\,r\,dr\right)\right\}.$$

Je donnerai ailleurs les conséquences de cette formule et je les comparerai avec des résultats obtenus expérimentalement.

MÉCANIQUE ANALYTIQUE. — *Liaisons d'Appell; espaces* L *et principe de moindre courbure*. Note de M. **Joseph Klein**, présentée par M. Joseph Pérès.

Étude des systèmes dynamiques à liaisons d'Appell; interprétation dans un espace L; caractérisation d'un tel système par le principe de moindre courbure.

Définition. — Soit un système dynamique à n degrés de liberté $x^i (i = 1, 2, \ldots, n)$. Nous dirons qu'il est assujetti à une liaison d'Appell (1), (2) lorsque

$$a(x^i, t, x'^i) = 0 \qquad \left(x'^i = \frac{dx^i}{dt}\right)$$

étant la relation de liaison, la force de liaison correspondante a, dans l'espace de configuration E_n, des composantes covariantes de la forme :

$$F_i = \mu\,\partial_{i'} a \qquad \left(\partial_{i'} a = \frac{\partial a}{\partial x'^i}\right).$$

Si le temps est considéré comme une $n+1^{\text{ième}}$ variable $t = x^{n+1} = f(u)$ et si nous posons $\dot{x}^\alpha = dx^\alpha/du$ et $\alpha = 1, 2, \ldots, n+1$, la relation de liaison $a(x^\alpha, \dot{x}^i/\dot{x}^{n+1}) = 0$ est alors homogène de degré 0 par rapport aux $\dot{x}^\alpha$ ($h\dot{o}$ dans la suite). Les $n+1$ composantes de la force de liaison Φ_α dans l'espace temps de configuration E_{n+1} sont définies par :

$$\Phi_i = F_i \dot{x}^{n+1} \qquad \text{et} \qquad \Phi_{n+1} = -F_i \dot{x}^i$$

et sont de la forme :

$$\Phi_\alpha = \lambda\,\partial_{\dot{\alpha}} a.$$

Dans E_{n+1} une liaison d'Appell est caractérisée par la condition dite des travaux virtuels généralisée : le travail virtuel $\Phi_\alpha \delta x^\alpha$ de la force de liaison correspondant à l'élément $(x_0^\alpha, \dot{x}_0^\alpha)$ est nul pour tout déplacement virtuel δx^α permis par la liaison *linéaire tangente* à la liaison donnée en x_0^α, $\dot{x}_0^\alpha$, liaison définie par :

$$\partial_{\dot{\alpha}} a(x_0^\alpha, \dot{x}_0^\alpha)\,\dot{x}^\alpha = 0.$$

---

(1) *Comptes rendus*, 152, 1911, p. 1197.
(2) Galissot, *Thèse*, Durand, Chartres, 1954.

1. *Liaison d'Appell et espace* L. — Un espace L est par définition un espace variationnel, généralisation d'un espace de Finsler due à A. Lichnerowicz [3]. Un tel espace est défini par trois fonctions $\mathcal{L}$, K, ω, hı, ses géodésiques ayant pour équations :

$$(1) \qquad \frac{d}{du}\partial_{\dot{\alpha}}\mathcal{L} - \partial_{\alpha}\mathcal{L} = K\partial_{\dot{\alpha}}\omega - \omega\partial_{\dot{\alpha}}K \quad \text{ou} \quad \lambda\partial_{\dot{\alpha}}a$$

en posant :

$$\lambda = K^2 \quad \text{et} \quad a = \frac{\omega}{K} \quad (^4).$$

Considérons maintenant un système dynamique conservatif et soumettons-le à une liaison d'Appell. Ses trajectoires sont définies par les solutions du système (1), λ étant déterminé en exprimant que $a(x^\alpha, \dot{x}^\alpha) = C$ est une intégrale première des équations (1). On a alors le

Théorème. — *Les trajectoires d'un système dynamique dont les forces données dérivent d'une fonction de force et qui est soumis à une liaison d'Appell peuvent être considérées comme les géodésiques d'un espace* L.

2. *Principe de moindre courbure* [5]. — Considérons l'espace de Finsler (F) de métrique $ds = \mathcal{L}(x^\alpha, dx^\alpha)$ et toutes les courbes de la variété $a(x^\alpha, \dot{x}^\alpha) = 0$ ayant en commun un élément linéaire $(x^\alpha, \dot{x}^\alpha)$.

C^α et C'^α désignant les vecteurs de courbure en x^α de deux quelconques d'entre elles on a

$$\partial_{\dot{\alpha}}a(C^\alpha - C'^\alpha) = 0$$

qui exprime que dans l'espace euclidien T tangent à F en x^α, $\dot{x}^\alpha$ les vecteurs C^α ont leurs extrémités sur un même $n-1$ plan normal en x^α à $\dot{x}^\alpha$ (généralisation du théorème de Meusnier).

Comparons maintenant en x^α les courbures des trois courbes suivantes ayant en commun l'élément x^α, $\dot{x}^\alpha$: la trajectoire liée d'un système dynamique à m liaisons d'Appell indépendantes, la trajectoire libre correspondante, satisfaisant respectivement aux équations

$$\frac{\nabla l_\alpha}{du} = \Xi_\alpha + \lambda_i \partial_{\dot{\alpha}} a^i \quad \text{et} \quad \frac{\nabla l_\alpha}{du} = \Xi_\alpha$$

et une courbe quelconque de la variété $a(x^\alpha, \dot{x}^\alpha) = 0$.

Des relations de Frenet et de la propriété précédente on déduit le principe de moindre courbure :

Premier énoncé. — De toutes les courbes de l'espace de Finsler (F) satisfaisant aux équations de liaison et ayant en commum un élément linéaire $(x^\alpha, \dot{x}^\alpha)$,

(3) *Ann. Ec. Norm. Sup.*, 63, 1946, p. 350.

(4) J. Klein, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2144.

(5) Synge, *University Toronto Studies*, n° 2.

la trajectoire réelle est celle qui a par rapport à la trajectoire libre associée, la moindre courbure en x^α.

Deuxième énoncé. — Les trajectoires sont définies par les fonctions $x^\alpha(u)$ vérifiant les équations de liaison et rendant minimum la fonction :

$$2R = \frac{1}{\mathcal{L}^2}\left(\frac{\nabla l_\alpha}{du} - \Xi_\alpha\right)\left(\frac{\nabla l^\alpha}{du} - \Xi^\alpha\right).$$

Sous la forme (2) le principe de moindre courbure constitue une généralisation du principe de Gauss-Appell; on en déduit immédiatement les équations d'Appell sous leurs différentes formes.

Inversement considérons un système dynamique soumis à m liaisons d'Appell $a^i(x^\alpha, \dot{x}^\alpha) = 0$ et vérifiant le principe de moindre courbure. Un calcul simple montre qu'il existe des λ_i tels que :

$$\frac{\nabla l_\alpha}{du} = \Xi_\alpha + \lambda_i\, \partial_{\dot{\alpha}} a^i,$$

d'où

THÉORÈME. — *La condition nécessaire et suffisante pour qu'un système dynamique vérifie le principe de moindre courbure est qu'il ne soit soumis qu'à des liaisons du type liaisons d'Appell.*

ACOUSTIQUE. — *Acoustique des salles basses et des tunnels.* Note de M. **Jacques Brillouin**, transmise par M. Maurice Roy.

Les lois usuelles de la réverbération ne sont valables ni dans les grandes salles relativement basses de plafond ni dans les tunnels. Dans ces locaux, lorsque les parois sont assez irrégulières pour que la réflexion du son soit diffuse, on constate que le niveau N (en décibels) de l'intensité du son émis par une source décroît linéairement en fonction de la distance r. On a donc

$$dN = -k\, dr. \qquad (1)$$

A ma connaissance aucune justification théorique de cette observation n'a été donnée. L'objet du présent travail est de le faire, d'évaluer la constante d'affaiblissement k et de déterminer la loi de croissance de l'intensité sonore lorsque la source commence à émettre.

Les hypothèses sont les suivantes :

1° à chaque réflexion la diffusion est telle que l'énergie se partage en moyenne en deux parts égales dont l'une s'éloigne et l'autre se rapproche de la source ;

2° le libre parcours moyen des ondes l entre deux réflexions successives est le même dans tout l'espace considéré;

3° après chaque réflexion, la distance moyenne p dont chaque moitié de

l'énergie réfléchie s'éloigne ou se rapproche de la source avant de subir une nouvelle réflexion est constante dans tout l'espace considéré;

4° l'espace considéré jouit d'une symétrie telle que l'intensité sonore à la distance r de la source soit sensiblement la même en toutes directions;

5° l'absorption du son est à peu près uniformément répartie.

Considérons une onde qui a subi n réflexions dont $n - m$ l'éloignaient de la source, et m l'en rapprochaient, ce qui implique $m < n/2$. Si c est la vitesse du son, cette onde se trouve donc, après un parcours $nl = ct$, à une distance de la source $r = (n - 2m)p = \sqrt{2n}\lambda p$, où λ est l'écart relatif au sens du jeu de pile ou face. Comme nous ne considérons que les cas $0 < m < n/2$, la probabilité pour que l'écart relatif soit compris entre λ et $\lambda + d\lambda$ est double de celle qu'on calcule au jeu de pile ou face. La probabilité pour que la distance parcourue soit comprise entre r et $r + dr$ est donc

$$(2) \qquad \sqrt{\frac{2}{\pi n}}\, e^{-\frac{1}{2n}\left(\frac{r}{p}\right)^2} \frac{dr}{p}.$$

Considérons maintenant l'énergie sonore $W\,dt$ émise par la source pendant la durée dt à l'époque $t = 0$. Appelons a le coefficient moyen d'absorption des parois et posons $b = -\operatorname{Log}(1 - a)$. Après n réflexions l'énergie restant dans la salle est $(1 - a)^n W\,dt = e^{-b} W\,dt$. La part de cette énergie qui se trouve à la distance r se répartit dans un volume $S\,dr$, S étant une fonction de r dépendant de la forme de la salle. La densité d'énergie est donc

$$(3) \qquad dE = \frac{1}{c}\sqrt{\frac{2}{\pi}}\, \frac{W}{S}\, \frac{l}{p}\, e^{-bn} e^{-\frac{1}{2n}\left(\frac{r}{p}\right)^2} \frac{dn}{\sqrt{n}}.$$

L'intensité acoustique étant $i = cE$, la loi de croissance de cette intensité s'obtiendra en intégrant $c\,dE$ de $n = 0$ à $n = ct/l$. L'intensité I en régime permanent s'obtient en intégrant jusqu'à l'infini, ce qui donne

$$(4) \qquad I = \frac{2W}{S}\, \frac{l}{p}\, \frac{1}{\sqrt{2b}}\, e^{-\frac{r}{p}\sqrt{2b}}.$$

Le niveau d'intensité $N = 10 \log_{10} I$ prend alors la forme

$$(5) \qquad N = N_0 - 4{,}34\left(\operatorname{Log} S + \frac{r}{p}\sqrt{2b}\right).$$

Dans un tunnel, S est constant et égal au double de la section droite de la galerie. Dans une salle basse de hauteur h, on a $S = 2\pi r h$. Dans (5), le terme en Log S est donc soit constant soit beaucoup plus lentement variable que le terme en r, dès que r est assez grand. On peut donc écrire la relation asymptotique

$$(6) \qquad dN = -4{,}34\, \frac{\sqrt{2b}}{p}\, dr,$$

qui a bien la forme (1) cherchée.

Dans les calculs pratiques on pourra remplacer $\sqrt{2b}$ par la valeur approchée $0,24 + 2a$, valable pour $0,05 < a < 0,9$ avec une erreur relative inférieure à 0,07.

Enfin, dans une salle basse, si la diffusion due au plancher et au plafond est isotrope on a $l = 2h$ et $p = 2\sqrt{2}/\pi h$; si elle suit la loi de Lambert, $l = \sqrt{2}h$ et $p = 2/\pi h$.

ÉLECTRICITÉ. — *Sur le point de transition du sesquioxyde de chrome et sa conductibilité électrique aux températures peu élevées.* Note (*) de MM. **Jean Roche** et **Jean Jaffray**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Résultats obtenus dans la mesure de la conductivité électrique de dix échantillons de sesquioxyde de chrome Cr_2O_3 entre 20 et 60° C. Le point de transition de 33° C est mis en évidence par cette méthode aussi bien que par les procédés thermiques.

La recherche d'une anomalie de la conductivité électrique du sesquioxyde de chrome Cr_2O_3 vers 33° C, où existent des anomalies de chaleur spécifique et de dilatation ([1]), a déjà été tentée par l'un de nous ([2]). L'eau adsorbée au contact de l'atmosphère, augmentant beaucoup la conductivité, masquait cette anomalie. Des essais de mesure sous vide n'avaient pas abouti par suite de la très grande résistivité qu'atteint alors l'oxyde. L'emploi d'un montage très sensible avec lampe électromètre a permis de reprendre les essais sur des oxydes bien desséchés par chauffage prolongé sous vide vers 200° C. Dix échantillons de sesquioxyde microcristallin différemment préparés ont été étudiés, d'abord sous vide, puis dans différents gaz secs. Plusieurs d'entre eux avaient été fondus au four solaire ([3]); les mesures ont été réalisées aussi sur ces échantillons après pulvérisation.

Nous avons retrouvé les effets de polarisation, différents suivant les échantillons, mais en général moins marqués que dans les essais à l'air ([2]). En courant continu, plusieurs oxydes n'obéissent pas à la loi d'Ohm. A une température donnée, la conductivité limite σ_∞ varie avec l'échantillon, l'atmosphère gazeuse, la tension appliquée, l'état d'agglomération, la pression qu'exercent les électrodes sur la poudre. A 20° C, sous une tension de 10 V, l'ordre de grandeur de σ_∞ varie de 10^{-9} à 10^{-14} ohm^{-1}.cm^{-1}.

Pour un échantillon donné et des conditions d'expérience fixes, la courbe obtenue en portant en abscisses $1/T$ (T, température absolue) et en ordonnées Log σ_∞, entre 20 et 60°C, est formée de deux portions rectilignes, de pentes négatives, se coupant à une température de $32,5 \pm 0,5$°C, concordant avec

(*) Séance du 1er juin 1955.

([1]) J. Jaffray et J. Viloteau, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 1701.

([2]) J. Jaffray et M.-F. Beaufort, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 1345.

([3]) Grâce à MM. F. Trombe et M. Foëx.

celle des anomalies de chaleur spécifique et de dilatation. La loi de variation peut donc être mise sous la forme classique : $\sigma_\infty = Ae^{-\varepsilon/KT}$, où ε prend deux valeurs différentes de part et d'autre de 32,5°C. Cette variation de ε est souvent une diminution, plus rarement une augmentation à température croissante; elle peut atteindre 0,08 eV. Nous vérifions donc, une fois de plus, que les mesures de conductibilité électrique constituent une méthode de détection des transitions des solides, au même titre que les procédés thermiques ([4]).

Ces deux valeurs de ε peuvent varier avec l'échantillon, l'atmosphère gazeuse, la grosseur des grains, la pression des électrodes. Les valeurs obtenues au cours de plus de 100 mesures sont comprises dans l'intervalle 0,40-0,80 eV; 75 % d'entre elles sont situées entre 0,5 et 0,6 eV. Cet intervalle comprend la valeur 0,55 eV, calculée par Gregory ([5]) à partir des mesures de Cook ([6]), de l'énergie d'activation de diffusion de Cr_2O_3 au-dessous de la température de Tammann par la méthode de Hahn utilisant les traceurs radioactifs.

La complexité des résultats expérimentaux révèle sans doute la superposition de plusieurs phénomènes. Aux températures envisagées ici, l'origine de la conductibilité peut résider non seulement dans les défauts de réseau d'ordre stœchiométrique variables d'un échantillon à l'autre suivant le mode de préparation, mais aussi dans l'existence d'impuretés chimiques certainement présentes dans quelques échantillons. L'influence de l'état physique du produit, de la pression, de la nature des atmosphères, laisse penser que la conductibilité superficielle joue un rôle important. Enfin, le fait que l'oxyde peut être préparé à des températures variables, mais généralement élevées rend probable l'existence, au-dessous de la température de Tammann, de courbes $\text{Log}\,\sigma_\infty = f(1/T)$ où la pente ε peut prendre toutes les valeurs entre l'énergie d'activation de diffusion et la moitié de cette grandeur, quand le nombre de niveaux dans la bande de conduction est plus grand que le nombre effectif d'électrons ([7]).

MAGNÉTISME. — *Susceptibilité magnétique moyenne de l'oxyde cobalteux* CoO *et des solutions solides* 90 CoO-10 NiO et 91,7 CoO-8,3 CuO. Note de MM. **Henri Bizette** et **Belling Tsai**, présentée par M. Gaston Dupouy.

G. Assayag ([1]) ayant récemment déterminé l'anomalie de la chaleur spécifique de CoO et montré que la chaleur spécifique des solutions solides CoO-NiO

([4]) J. Jaffray, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 525; *Soc. Franç. Phys.*, Nancy, 1954.
([5]) Gregory et Moorbath, *Trans. Farad. Soc.*, 47, 1951, p. 844.
([6]) *Z. Physik Chem.*, 42, 1939, p. 221.
([7]) de Boer et van Geel, *Physica*, 2, 1935, p. 286; Mott et Gurney, *Electronic processes in Ionic Crystals*, Oxford, 1953, p. 159.

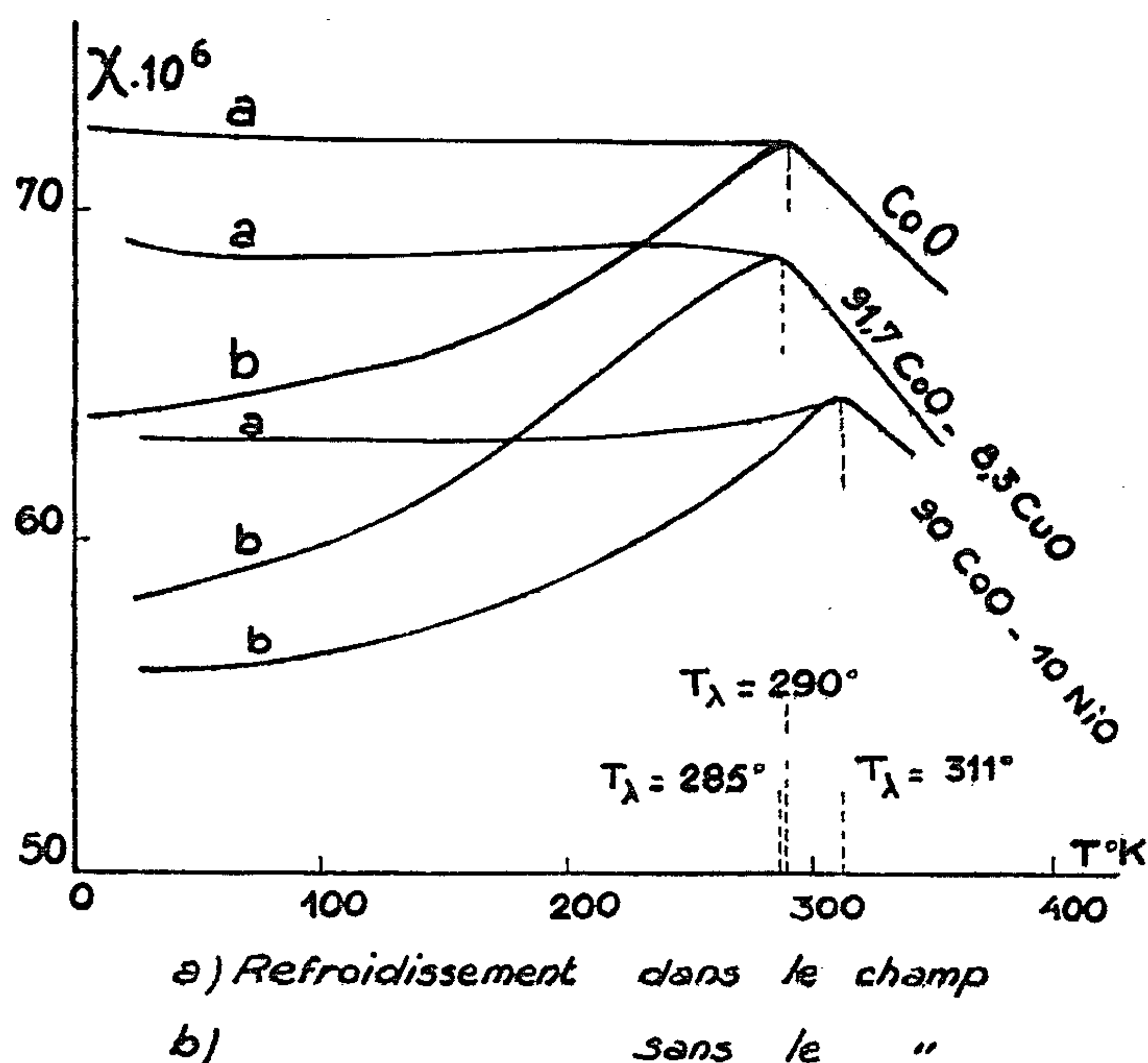
([1]) G. Assayag et H. Bizette, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 238.

et CoO-CuO présente un maximum aigu à une température T_λ qui varie linéairement en fonction de la composition moléculaire, il nous a semblé intéressant de reprendre les mesures antérieures (²) de la susceptibilité magnétique de CoO et d'étudier le comportement magnétique des solutions solides 90 CoO-10 NiO et 91,7 CoO-8,3 CuO (pour lesquelles T_λ est respectivement égale à 311 et 285°K), en utilisant les produits étudiés par cet auteur.

Nous avons effectué les mesures de deux façons :

a. en établissant à une température supérieure à T_λ un champ magnétique $H = 24500$ gauss, dont nous avons maintenu la valeur constante pendant le refroidissement et durant les mesures;

b. en refroidissant la substance en absence de champ depuis une température supérieure à T_λ jusqu'à la température $T_m < T_\lambda$ à laquelle nous effectuions la mesure.



Les résultats sont représentés sur la figure. Dans le premier cas, la susceptibilité reste sensiblement constante quand la température s'abaisse de T_λ à 20°K, tandis qu'elle diminue régulièrement dans le second cas.

Les susceptibilités moyennes, au-dessous de T_λ, mesurées de la façon indiquée en (*b*), restant toujours bien supérieures aux 2/3 de la suscep-

(²) H. Bizette, *Ann. Phys.*, 1, 1946, p. 299; C. Henry la Blanchetais *J. Phys. et Rad.*, 12, 1951, p. 765.

tibilité χ_λ, nous pensons que les directions d'antiferromagnétisme sont, dans le cas de CoO et des deux solutions étudiées, au nombre de deux.

Si l'on désigne par Δ_1 et Δ_2 les deux directions normales entre elles et dirigées suivant deux axes quaternaires du cristal (cubique au-dessus de T_λ) et par D la direction perpendiculaire à Δ_1 et Δ_2, la susceptibilité χ_D correspondant au cas où le champ est parallèle à D, indépendante de la température, est supérieure à χ_Δ, correspondant au cas où le champ est perpendiculaire à D. Lorsqu'on mesure les susceptibilités de la manière (*a*), les directions Δ_1 et Δ_2, au lieu d'être dirigées suivant des axes quaternaires, se placent normalement au champ. Il y aurait lieu d'étudier, en présence et en absence [3] de champ magnétique, la variation du module d'élasticité qui se produit à T_λ.

NiO ne possède qu'une seule direction d'antiferromagnétisme; de plus, au-dessous de T_λ, CoO est quadratique [4], NiO rhomboédrique [5]; les quatre sous-réseaux en lesquels on peut décomposer le réseau initial ne sont donc pas coordonnés de la même façon dans CoO et NiO. T_λ étant une fonction linéaire de la composition moléculaire de la solution solide xCoO-yNiO, l'énergie d'interaction entre les quatre sous-réseaux doit être très faible par rapport à l'énergie correspondant à la formation d'un sous-réseau antiferromagnétique. En fait, l'étude de la solution solide 8,3 CuO-91,7 CoO prouve que le phénomène consiste essentiellement en la formation suivant les axes quaternaires de chaînes le long desquelles les moments des ions magnétiques se couplent antiparallèlement par l'intermédiaire des atomes d'oxygène, puisque, dans le cas de CuO, l'étude du spectre de diffraction neutronique d'origine magnétique [6] montre que T_λ représente la température au-dessous de laquelle se forment des chaînes analogues.

MAGNÉTISME. — *Étude thermomagnétique d'un échantillon extrêmement pur de sesquioxyde de thulium.* Note (*) de M. **Nicolas Perakis** et Mlle **Alice Serres**, transmise par M. Gabriel Foëx.

Le diamagnétisme de grandeur anormale et d'origine inconnue introduit par Cabrera et Dupérier pour interpréter leurs expériences n'a pas été retrouvé dans nos mesures sur un produit extrêmement pur.

1. L'échantillon d'oxyde de thulium, Tm_2O_3, dont l'étude thermomagnétique fait l'objet de cette Note a été préparé par J. K. Marsh et très soigneu-

(3) Street et Lerois, *Nature. London*, 168, 1951, p. 1086; Fine, *Rev. Mod. Phys.*, 25, 1953, p. 158.
(4) Lombs et Rooksby, *Nature. London*, 165, 1950, p. 442; Greenwald, *Acta Cryst.*, 6, 1953, p. 396.
(5) Rooksby, *Acta Cryst.*, 1, 1948, p. 226.
(6) B. N. Brockhouse, *Phys. Rev.*, (3), 94, 1954, p. 781.

(*) Séance du 1er juin 1955.

sement purifié (plus de 7 000 cristallisations fractionnées) par S. Sugden [1], qui en avait mesuré le coefficient d'aimantation à 20° C : $\chi_{Tm} = 136,5.10^{-6}$.

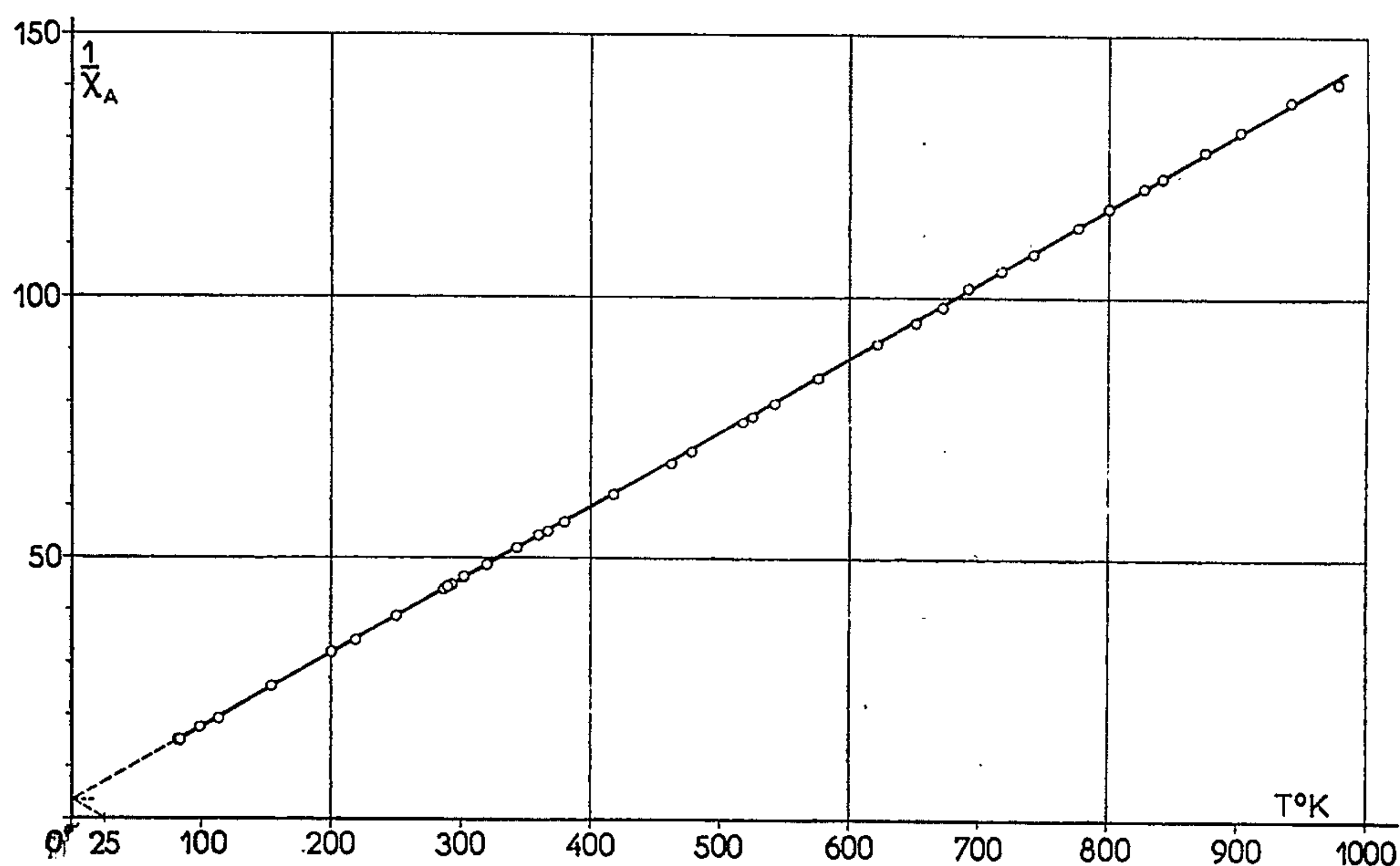
Yb, Lu, Ca, Mg et Si sont les seuls éléments étrangers figurant dans le rapport d'analyse spectrographique de l'échantillon. Ils y sont représentés par 14 raies, dont 3 fortes, attribuées à l'ytterbium.

Nous n'avons pas observé de sensibilité au champ appréciable jusqu'à 82° K, limite inférieure de l'intervalle de température exploré : 82-978° K. Voici à titre d'exemple, un cycle magnétique fermé, à température constante

H œrsteds..............	5 620 →	4 600 →	3 750		→ 4 600 →	5 620
$\chi.10^6$ à —23,5° C.......	132,7	133,2	132,7	132,9	133,3	133,2

La substance (0,3 032 g), poudre fine blanche, était scellée sous vide dans une ampoule de quartz dont on avait fait l'étude thermomagnétique. Les susceptibilités étaient mesurées au moyen du pendule de translation, les températures à l'aide de couples étalonnés magnétiquement.

2. Les résultats de nos mesures sont traduits par le graphique ci-dessous, où T est la température absolue et χ_A le coefficient d'aimantation atomique corrigé du diamagnétisme du reste de la molécule, estimé à -39.10^{-6}. Cette



valeur représente la moitié du diamagnétisme de La_2O_3, mesuré par Mlle Ch. Henry La Blanchetais [2]. La courbe du graphique se confond, à la précision des mesures près, avec la droite de Weiss $\chi_A (T + 25) = 7,08 \pm 0,06$.

---

(1) S. Sugden et S. R. Tailby, *J. Chem. Soc.*, 1, 1949, p. 139.

(2) *Thèse*, Paris, 1954 et *Journal des Recherches du C. N. R. S.*, 6, 1954, p. 103.

Il en résulte pour l'ion Tm^{3+} le moment 7,56 μ_B, très proche du moment théorique, 7,57 $\mu_B = g\sqrt{J(J+1)}$ et en bon accord avec le résultat isolé de Sugden plus haut donné.

3. La constante 7,08 est nettement supérieure à la constante 6,617 ($p_B = 7,28$) mesurée par B. Cabrera et A. Duperieur ([3]) sur une préparation de Auer von Welsbach, de pureté non précisée et d'équation d'état $(\chi_A + k)(T - \theta) = \text{const.}$, avec $k = 257 \cdot 10^{-6}$ et $\theta = -41{,}6$. Le diamagnétisme superposé k, si difficile à interpréter, n'apparaît pas dans l'oxyde extrêmement pur de Sugden, qui suit la loi de Weiss dans un intervalle de température de 900° environ, avec un moment pratiquement égal au moment théorique. Observé dans d'autres sels de terres rares, il est peu probable que ce diamagnétisme résiste à une purification poussée de ces sels.

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Luminescence de cristaux aux basses températures. VIII. Transition* T → S *de l'hexachlorobenzène à* 90° K. Note (*) de M. **Adnan Zmerli** et M. **Paul Pesteil**, présentée par M. Jean Cabannes.

L'un de nous a publié récemment une Note ([1]) sur la phosphorescence de C_6Cl_6 à 20° K; le spectre obtenu était assez bien résolu pour permettre une étude de la structure vibrationnelle. La première bande fine, située à 22 574 cm^{-1}, avait alors été choisie comme transition électronique pure; les auteurs signalaient cependant que M. Kasha ([2]) la situait vers 24 170 cm^{-1}

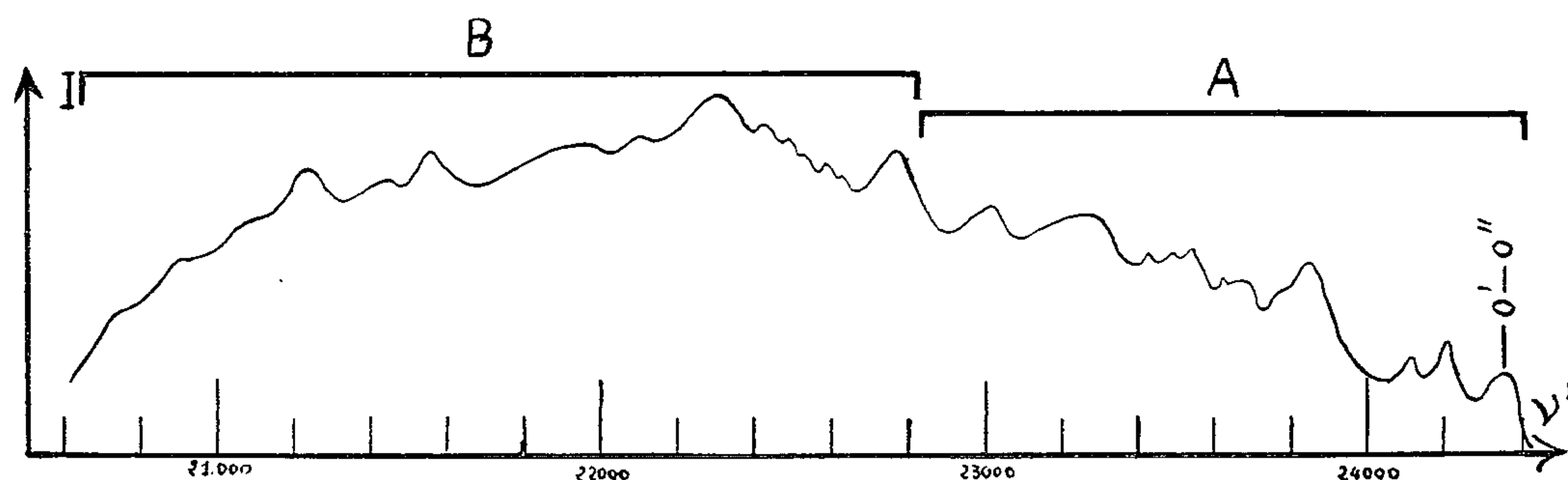


Fig. 1.

dans le cas d'une solution de C_6Cl_6 en milieu vitreux à 90° K. Nous avons repris les mesures de phosphorescence en milieu cristallin à 90° K afin de voir si, à cette température, le spectre n'est pas plus étalé vers le violet qu'à 20° K.

([3]) *Comptes rendus*, 188, 1929, p. 1640.

(*) Séance du 1er juin 1955.

([1]) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 960.

([2]) *Chem. Rev.*, 41, 1947, p. 401.

Le spectre obtenu est représenté sur la figure 1; on peut le diviser en deux parties : la partie A, située vers les courtes longueurs d'onde, et la partie B située vers le rouge; la partie B est tout à fait identique au spectre trouvé à 20° K, exception faite d'un déplacement hypsochrome de 210 cm^{-1} environ et d'un élargissement des bandes, par élévation de température. La première bande vers le violet de la partie A, située à 24 350 cm^{-1}, est distante de la première bande de la partie B de 1565 cm^{-1}. Nous donnons dans le tableau ci-dessous la position, en cm^{-1}, des bandes du spectre entier, ainsi que leurs distances à la première de A que nous choisissons maintenant comme transition électronique pure O' → O''.

ν'.	Δν'.	ν'.	Δν'.	ν'.	Δν'.	Δν''.	ν'.	Δν'.	Δν''.
24 350...	0	23 565...	785	22 785...	1565	0	21 550...	2800	1235
24 210...	140	23 535...	815	22 665...	1685	120	21 450...	2900	1335
24 185...	165	23 490...	860	22 630...	1720	155	21 250...	3100	1535
24 145...	205	23 450...	900	22 585...	1765	200	21 095...	3255	1710
23 935...	415	23 420...	930	22 560...	1790	225	20 905...	3445	1880
23 920...	430	23 280...	1070	22 500...	1850	285	20 770...	3680	2115
23 860...	490	23 230...	1120	22 470...	1880	315			
23 710...	640	23 200...	1150	22 320...	2030	465			
23 650...	700	23 165...	1185	22 135...	2215	650			
23 595...	755	23 030...	1320	22 025...	2325	760			

Δν' = 24 350 — ν'; Δν'' = 22 785 — ν'.

Nous avons déjà signalé, dans le cas des cétones aromatiques ([3]), des variations analogues de domaine spectral; il a été noté alors que les deux spectres obtenus à 20 et à 90° K sont séparés par 1 500 cm^{-1} environ. Dernièrement enfin, l'étude de la structure vibrationnelle de la transition T → S du benzène pur à 20° K ([4]) a conduit l'un de nous à attribuer à la transition électronique pure une fréquence supérieure de 1 600 cm^{-1} à celle de la première bande. Il s'agit ici d'un phénomène tout à fait analogue qui avait été expliqué dans le cas de C_6H_6 par un décalage considérable de la courbe de potentiel du niveau excité vers les abscisses croissantes par rapport à la courbe du niveau normal.

Les spectres de C_6Cl_6 obtenus à 90 et à 20° K montrent que le décalage varie avec la température. Le cas des cétones montre aussi que le déplacement avec la température peut avoir lieu dans un sens ou dans un autre. Il semble d'ailleurs, d'après les résultats obtenus par Ferguson et Tinson ([5]), qu'une variation de concentration en solution produit le même effet qu'une variation

([3]) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1789 et 239, 1954, p. 255.
([4]) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1987.
([5]) *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 3083.

de température; remarquons que dans les cas de variations de température ou de concentration les distances intermoléculaires varient.

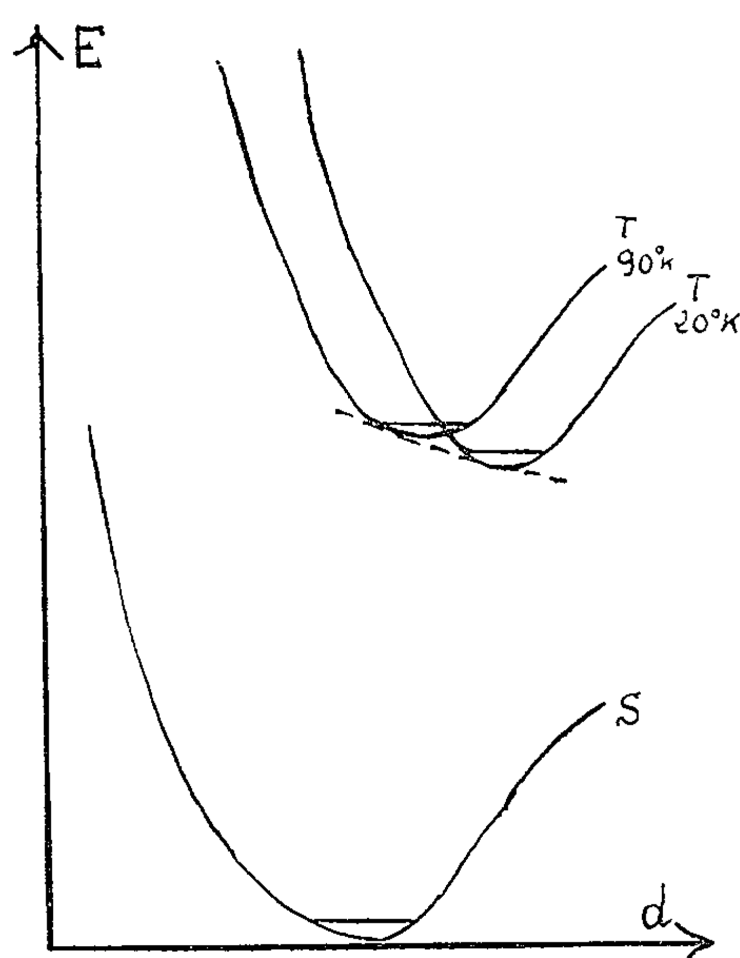


Fig. 2.

La figure 2 représente schématiquement les phénomènes que nous venons de décrire.

ÉLECTROLUMINESCENCE. — *Effet des surtensions de résonance sur les condensateurs électroluminescents*. Note de M. **André Luyckx**, présentée par M. Jean Cabannes.

L'étude de la résonance d'un circuit comportant un condensateur électroluminescent montre que, aux faibles luminances, les caractéristiques électriques du condensateur sont peu modifiées, les anomalies n'apparaissent que pour des tensions élevées.

La mince couche du diélectrique des cellules électroluminescentes est constitué comme on le sait par une matière plastique dans laquelle sont incorporés des cristaux électroluminescents. Le champ électrique alternatif appliqué aux armatures accélère les électrons de la bande de conductibilité, leur donne une énergie suffisante pour exciter les centres luminogènes.

Le parcours moyen des électrons est calculé à partir de l'exposant de l'exponentielle de la formule de Destriau donnant la luminance en fonction de la tension appliquée.

Toute donnée sur cette luminance nous renseigne donc sur le mécanisme de l'électroluminescence.

Il nous a paru intéressant d'étudier l'effet des phénomènes d'oscillation électrique d'un circuit self-capacitif sur la luminance d'une cellule dont le diélectrique est constitué par un mélange hétérogène d'isolants possédant chacun son pouvoir inducteur spécifique propre.

En choisissant convenablement le coefficient de self-induction de l'inductance mise en série avec la cellule on pouvait en outre obtenir la résonance et mesurer la luminance correspondante. Le courant maximum mesuré dans ces conditions d'impédance minimum a-t-il lieu pour le coefficient de self qui rend la luminance maximum ?

D'autre part on sait que la résonance donne lieu à des surtensions aux bornes de la capacité électroluminescente. Le champ agissant à l'intérieur des cristaux dépend du rapport des constantes diélectriques du plastique et des cristaux. Dans quelle mesure ce rapport est-il influencé par l'émission lumineuse qui consomme une quantité d'énergie et pourrait ainsi agir sur la constante diélectrique des microcristaux électroluminescents ?

Dans nos conditions expérimentales le calcul du coefficient de la self de résonance donne $Lc = 750$ H.

L'expérience a été réalisée de la manière suivante. Nous avons branché, en série avec notre cellule une inductance constituée par deux bobines entourant chacune une branche du noyau magnétique en fer à cheval. Une barre de fer doux feuilleté ferme plus ou moins le circuit magnétique et permet de faire varier le coefficient de self, à résistance ohmique constante.

A chaque valeur de L correspond une valeur de la luminance que l'on mesure grâce à une cellule photoélectrique à couche d'arrêt.

On constate qu'il existe en effet un entrefer qui rend la luminance maximum (B).

Dans nos premières expériences les deux maxima, respectivement du courant et de la luminance B, sont à peu de chose près sur la même verticale.

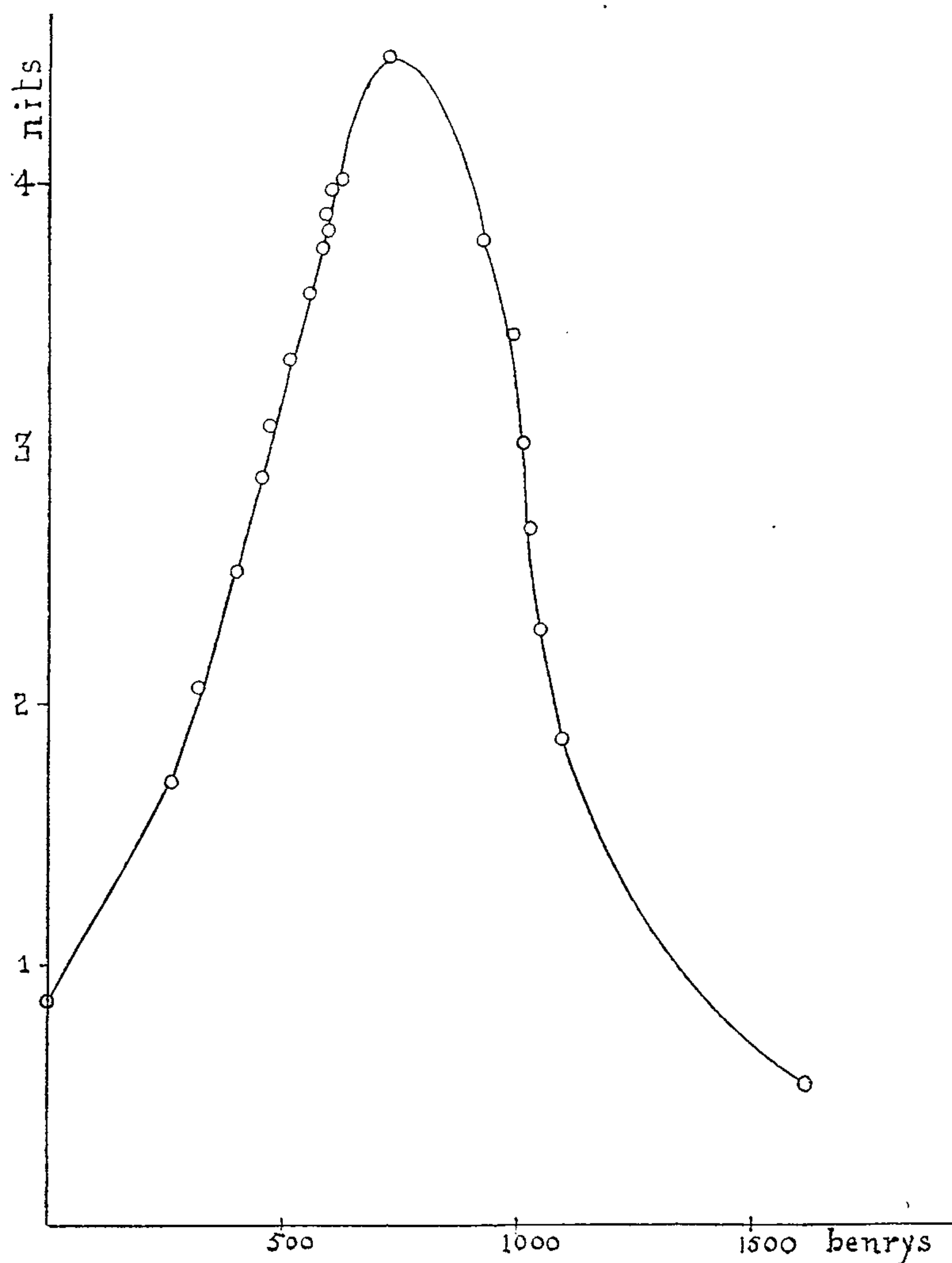
Désignons par A la luminance de la cellule en absence de toute self et par S le rapport de surillumination

$$S = \frac{B}{A}.$$

L'expérience a montré que, dans le cas étudié, ce rapport dépend de la différence de potentiel appliquée. Dans nos mesures avec une première plaque préparée dans notre laboratoire le rapport S a varié de 5,4 à 12. Des mesures faites avec d'autres plaques ont donné par exemple pour S des valeurs allant de 1,02 à 30. Le chiffre voisin de l'unité a été obtenu avec 220 V. S croît quand E diminue.

Le diagramme ci-contre est relatif à une cellule préparée dans notre labora-

toire. La luminance portée en ordonnées est exprimée en nits. Le coefficient de self induction est porté en abscisses.



Variation de la luminance en fonction de la self-induction.

A 220 V, A = 0,79 nits et B = 4,28 nits ; S = 5,4. Pour E = 105 V, A = 0,034, B = 0,41 nits ; S = 12.

Nous nous proposons de faire de nouvelles mesures comparatives sur diverses cellules à diverses fréquences, et notamment à la température de l'air liquide.

D'ores et déjà il apparaît que les phénomènes de résonance peuvent être utilisés soit d'une part, pour accroître l'efficacité lumineuse d'un condensateur électroluminescent soit, pour étudier les perturbations apportées, aux fortes luminances, aux constantes électriques du condensateur.

RAYONS X. — *Les spectres d'absorption* L *de l'or dans les alliages or-argent.* Note (*) de M. **Chintamani Mande**, présentée par M. Jean Cabannes.

L'auteur a étudié les spectres d'absorption L de l'or dans les alliages or-argent. Des différences importantes entre ces spectres et ceux, obtenus précédemment, pour le métal pur et pour les alliages or-palladium ont été mises en évidence.

Des résultats concernant les spectres d'absorption L de l'or pour le métal pur et pour les alliages Au-Pd ont été donnés dans une Note antérieure ([1]); j'ai récemment étendu ce travail aux alliages Au-Ag. Les spectres d'absorption L de l'or ont maintenant été étudiés pour deux alliages Au-Ag, l'alliage C contenant 75 % d'or en poids (62,1 % en atomes) et l'alliage D contenant 50 % d'or en poids (35,4 % en atomes). Les conditions des expériences furent les mêmes que précédemment.

Le tableau I donne les mesures des trois discontinuités L pour les deux alliages Au-Ag et les valeurs des discontinuités dans l'or pur pour comparaison.

Tableau I.

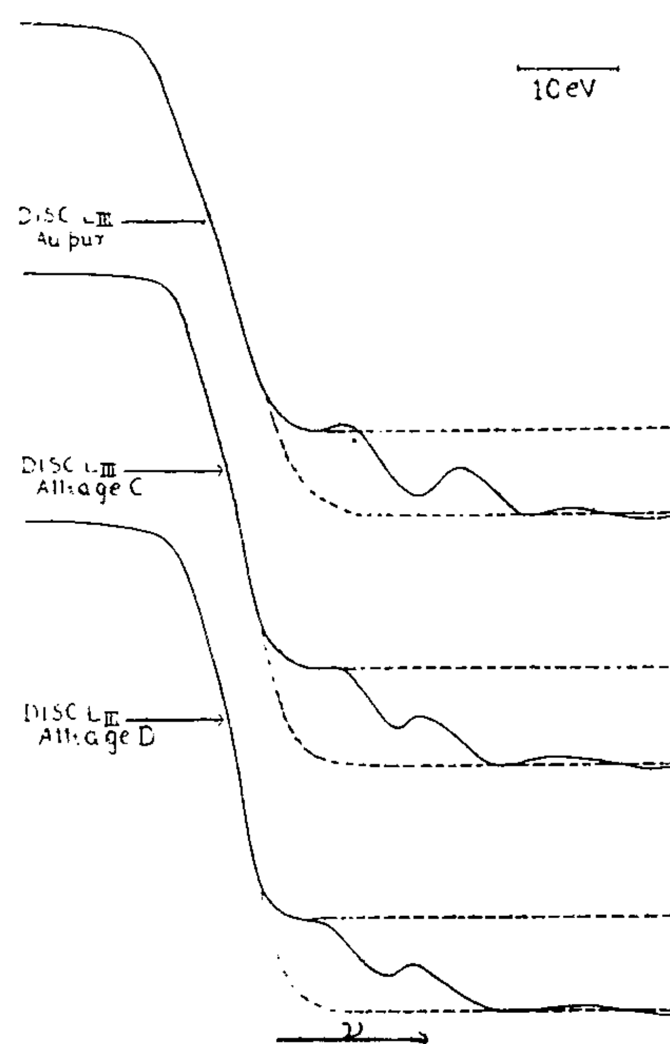
		Absorption.		
		L_I.	L_{II}.	L_{III}.
Or pur	λ (u. x.)	861,62	900,70	1 037,86
	$\frac{\nu}{R}$	1 057,62	1 011,73	878,03
	E (eV)	14 357,2	13 734,3	11 919,2
Alliage C	λ (u. x.)	861,51	900,62	1 037,76
	$\frac{\nu}{R}$	1 057,76	1 011,81	878,11
	E (eV)	14 359,1	13 735,4	11 920,4
	ΔE (eV)	1,9	1,1	1,2
Alliage D	λ (u. x.)	861,52	900,61	1 037,76
	$\frac{\nu}{R}$	1 057,75	1 011,84	878,11
	E (eV)	14 358,9	13 735,7	11 920,4
	ΔE (eV)	1,7	1,4	1,2

On verra que, contrastant avec le déplacement des discontinuités L pour les alliages Au-Pd vers les grandes longueurs d'onde, pour les alliages Au-Ag les trois discontinuités sont déplacées vers les courtes longueurs d'onde par rapport à l'or pur. Pour les deux alliages Au-Ag les discontinuités L_{II} et L_{III} sont déplacées d'environ 1,2 eV, tandis que L_I est déplacée d'environ 1,8 eV.

(*) Séance du 1er juin 1955.

([1]) C. Mande, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1205.

Nous avons étudié la forme de la discontinuité L_{III} dans les deux alliages. Elle est représentée dans la figure en même temps que celle relative au métal pur. Pour ces alliages, comme pour le métal pur et les alliages Au-Pd, nous trouvons deux maxima du côté des courtes longueurs d'onde de la discontinuité principale. Ces maxima pour les alliages Au-Ag semblent être progressivement déplacés vers les petites énergies, par rapport à ceux du métal pur.



Le déplacement des ces maxima dans les discontinuités L_{III} pour les alliages apparaît dans le tableau II. Il est intéressant de rappeler ici que les maxima dans les discontinuités L_{III} pour les alliages Au-Pd étaient déplacés vers les grandes énergies.

Les largeurs idéalisées des discontinuités L_{III} pour les alliages Au-Ag sont presque les mêmes que pour l'or pur. Ces largeurs sont données dans le tableau III.

Tableau II.

	d_1.	d_2.
Au pur	12,8	24,5
Alliage C	11,0	19,1
» D	8,9	17,8

Tableau III.

	(eV).	
Au pur	10,2	±1 eV
Alliage C	10,0	
» D	10,0	

d_1, distance en électrons-volts entre le premier maximum et le point d'inflexion : d_2, distance en électrons-volts entre le deuxième maximum et le point d'inflexion.

On sait que les discontinuités d'absorption des rayons X fourniss ent de

renseignements (²) très utiles sur les bandes de conductibilité et les états normalement inoccupés dans les solides. F. K. Richtmyer, S. W. Barnes et E. Ramberg (³) ont montré à partir de la théorie de V. Weisskopf et E. Wigner (⁴), que la forme d'une discontinuité d'absorption doit être simple, comme celle d'une courbe arc-tangente. Les expériences, cependant, indiquent que la courbe d'absorption a le plus souvent une forme compliquée. L'explication de ces complications doit être trouvée dans la distribution complexe du gaz des électrons libres à l'intérieur du solide. Les modifications de la forme de la discontinuité L_{III} de l'or pour les alliages Au-Pd et Au-Ag, que nous avons trouvées, indiquent peut-être des changements dans la distribution de la densité des états du gaz électronique dans ces substances. Des détails seront donnés ailleurs.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur la fonction d'excitation de la réaction* ^{20}Ne (d, p) ^{21}Ne. Note (*) de MM. **Serge Gorodetzky**, **Théo Muller** et **Marcel Port**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans un travail précédent (¹) on a étudié la réaction ^{20}Ne(d, p)^{21}Ne. On a obtenu pour une énergie relativement faible des deutons les niveaux d'énergie excités du noyau final ^{21}Ne déjà obtenu par d'autres auteurs pour des énergies plus élevées de deutons incidents. On avait observé également dans la courbe d'excitation le passage par un maximum, ce qui indique la formation d'un état excité du noyau intermédiaire $^{22}_{11}$Na. Nous avons cherché à préciser ce point. Pour cela on a tracé les courbes d'excitation correspondant aux différents pics de la courbe d'absorption du proton ; c'est-à-dire qu'on a cherché à étudier la courbe d'excitation pour les différents groupes de protons, correspondant au premier, au deuxième et au troisième état excité respectivement. L'étude de la courbe d'excitation pour le niveau fondamental n'a pas été faite. Ceci tient à une difficulté expérimentale : le nombre de protons correspondant à ce groupe est faible ; ce groupe est ainsi masqué par le groupe correspondant au premier niveau excité intense. Les résultats sont donnés ci-contre.

On a opéré de la manière suivante : on a tracé pour un groupe de protons déterminé correspondant à un niveau d'excitation déterminé correspondant à un niveau d'excitation déterminé du noyau final ^{21}Ne, 0,35 MeV la courbe

(²) *Voir* par exemple : Y. Cauchois, *Les spectres de rayons* X *et la structure électronique de la matière*, Gauthier-Villars, Paris.

(³) *Phys Rev.*, 46, 1934, p. 843.

(⁴) V. Weisskopf et E. Wigner, *Z. Physik.*, 63, 1930, p. 54; V. Weisskopf, *Phys. Z.*, 34, 1933, p. 1.

(*) Séance du 25 avril 1955.

(¹) S. Gorodetzky, T. Muller et M. Port, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1704.

d'absorption et ceci pour différentes énergies des deutons incidents. On obtient ainsi pour le groupe correspondant au niveau de 0,35 MeV du ^{21}Ne, premier niveau excité la figure suivante :

Le pic se déplace vers les énergies plus élevées, ceci est dû à l'augmentation de l'énergie des deutons incidents. De plus on a déplacé systématiquement sur

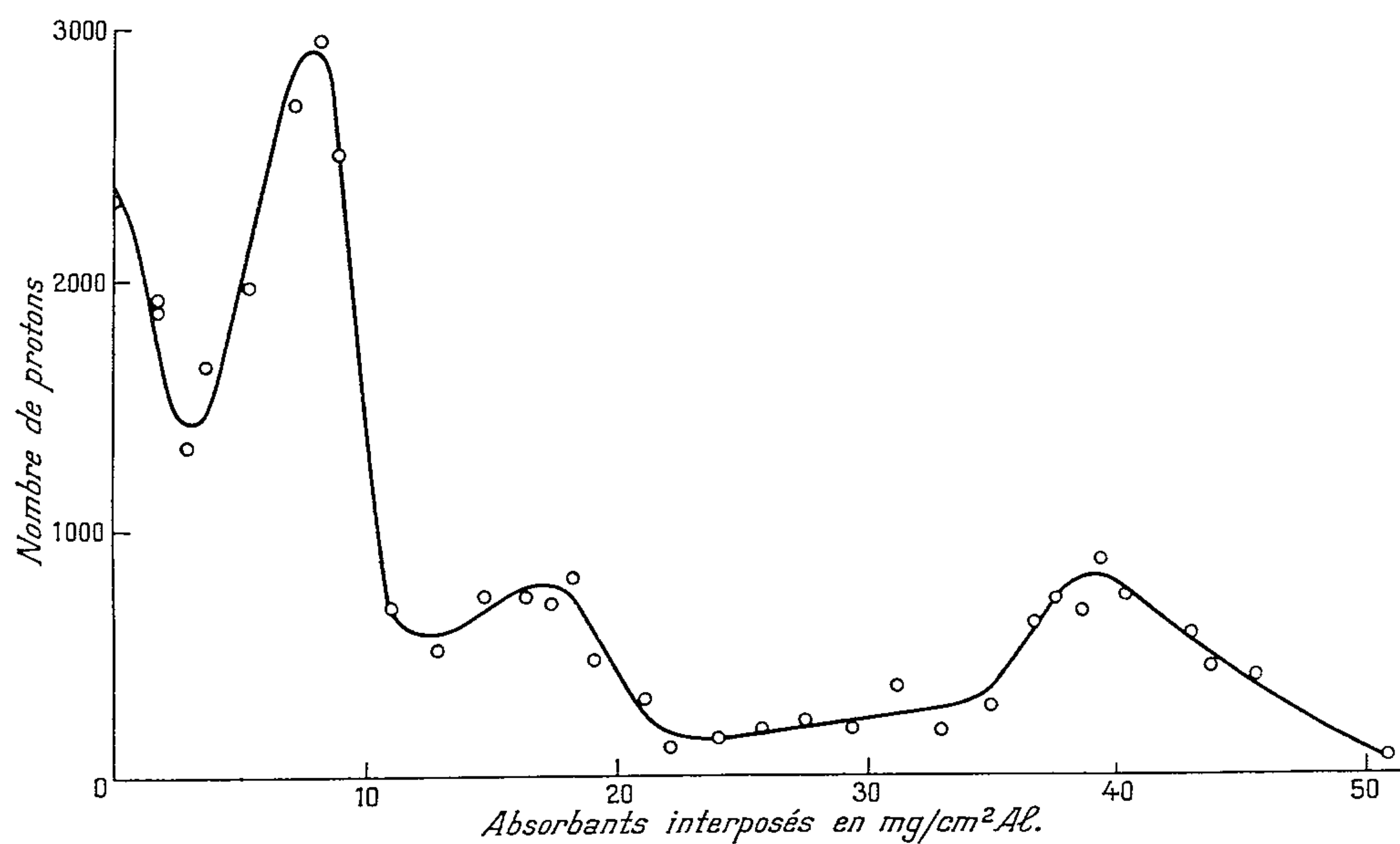


Fig. 1. — Courbe d'absorption des protons. Énergie des deutons incidents : 1050 keV.

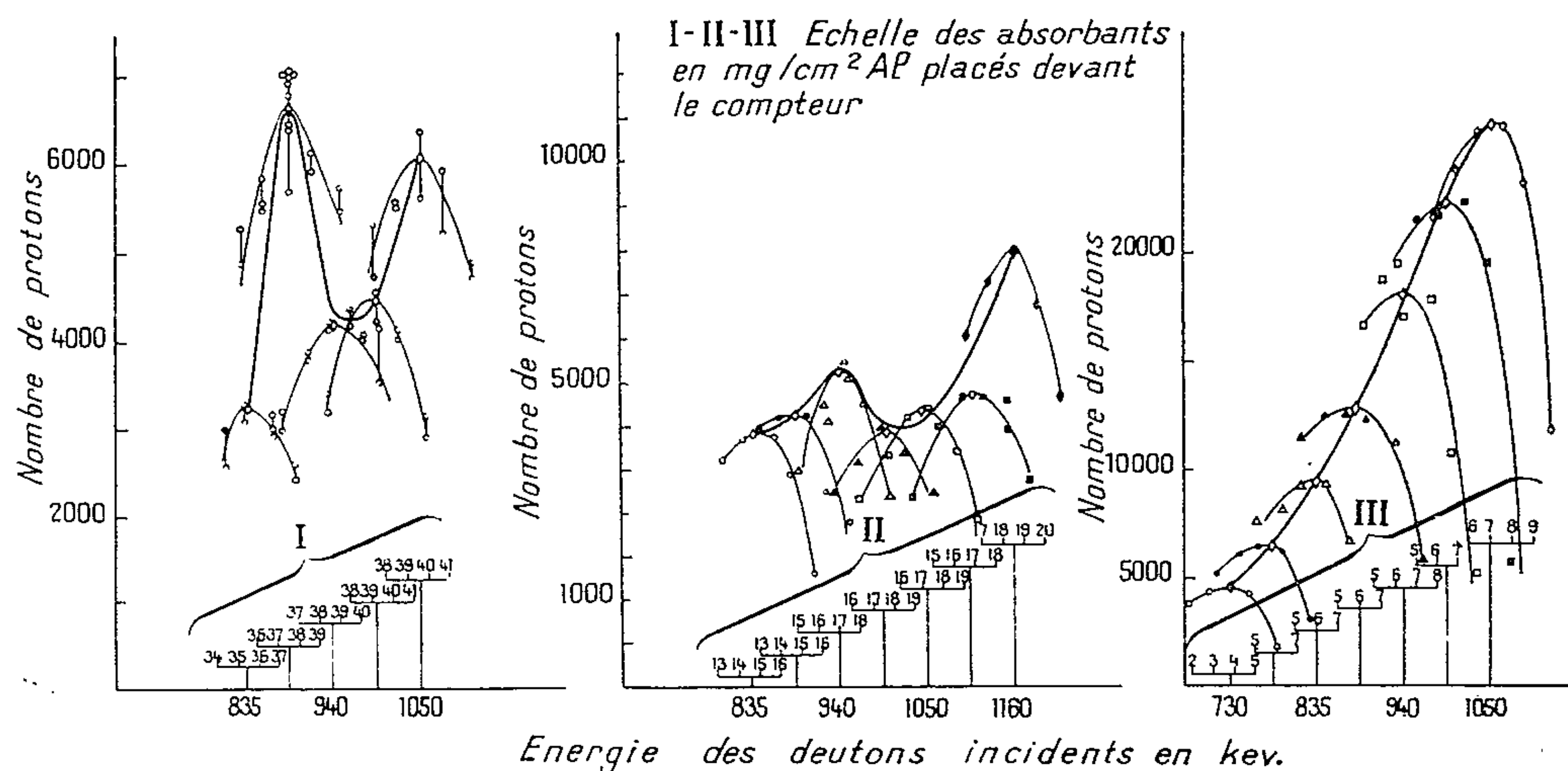


Fig. 2. Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 2. — Courbe de résonance de la réaction ^{20}Ne(d, p)^{21}Ne. Groupe de protons conduisant au premier niveau excité (350 keV) du Ne 21.

Fig. 3. — Courbe de résonance de la réaction ^{20}Ne(d, p)^{21}Ne. Groupe de protons conduisant au deuxième niveau excité (1,73 MeV) du Ne 21.

Fig. 4. — Courbe de résonance de la réaction ^{20}Ne(d, p)^{21}Ne. Groupe de protons conduisant au troisième niveau excité (2,84 MeV) du Ne 21.

la figure les pics vers l'énergie des deutons incidents croissante de manière à ce que les maxima des pics soient déplacés d'une quantité proportionnelle aux énergies de bombardement. Ainsi la courbe qui passe par les différents maxima représente une courbe d'excitation. On voit que l'on a un maximum aux environs de $E_d = 0{,}88$ MeV. Nous interprétons ces résultats par l'existence d'un état excité du noyau composé du $^{22}_{11}$Na; ce niveau se situant à 12,07 MeV.

Le deuxième niveau excité, soit 1,73 MeV pour le ^{21}Ne présente ce phénomène analogue moins marqué. On obtient pour l'énergie du niveau composé 12,13 MeV.

La courbe correspondant au troisième niveau, soit 2,84 MeV ne présente pas ce phénomène. Il apparaît donc que les protons tombant sur le troisième niveau ne proviennent pas du même niveau du noyau composé.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Portée du recul, dans le phosphore, de ^{30}P obtenu par la réaction ^{31}P (γ, n) ^{30}P. Application à la préparation de ^{30}P sans entraîneur.* Note (*) de MM. **Jules Pauly** et **Pierre Süe**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Des suspensions de P rouge dans la tétraline sont irradiées au bétatron et une partie de ^{30}P formé est recueillie, après filtration, dans la phase liquide. Le rendement du procédé donnant le radioélément sans entraîneur pouvant atteindre 15 à 20 % est suivi en fonction de l'énergie des photons, et l'ordre de grandeur de la portée du parcours de recul est déduit.

La méthode de Szilard et Chalmers permet de préparer des isotopes radioactifs avec une activité spécifique élevée par rupture des molécules à la suite du recul nucléaire. Des travaux récents ont montré qu'il était possible d'employer une poudre solide finement divisée dans un liquide approprié. Ainsi H. Morinago et D. J. Zaffarano (1) ont irradié avec des photons des suspensions de graphite dans l'eau, puis ils ont isolé le radiocarbone ^{11}C, qui a pénétré dans la phase aqueuse.

Nous nous proposons ici d'employer ce phénomène pour préparer l'isotope ^{30}P de période 2,2 mn par la réaction ^{31}P (γ, n) ^{30}P.

Pour cela une fine suspension de phosphore rouge est irradiée et les atomes radioactifs qui ont pénétré dans la phase liquide sont isolés par filtration. Le procédé permet d'obtenir le radioélément ^{30}P sans entraîneur, tout en utilisant une réaction nucléaire ne provoquant pas de changement de numéro atomique; il semble pouvoir être généralisé facilement.

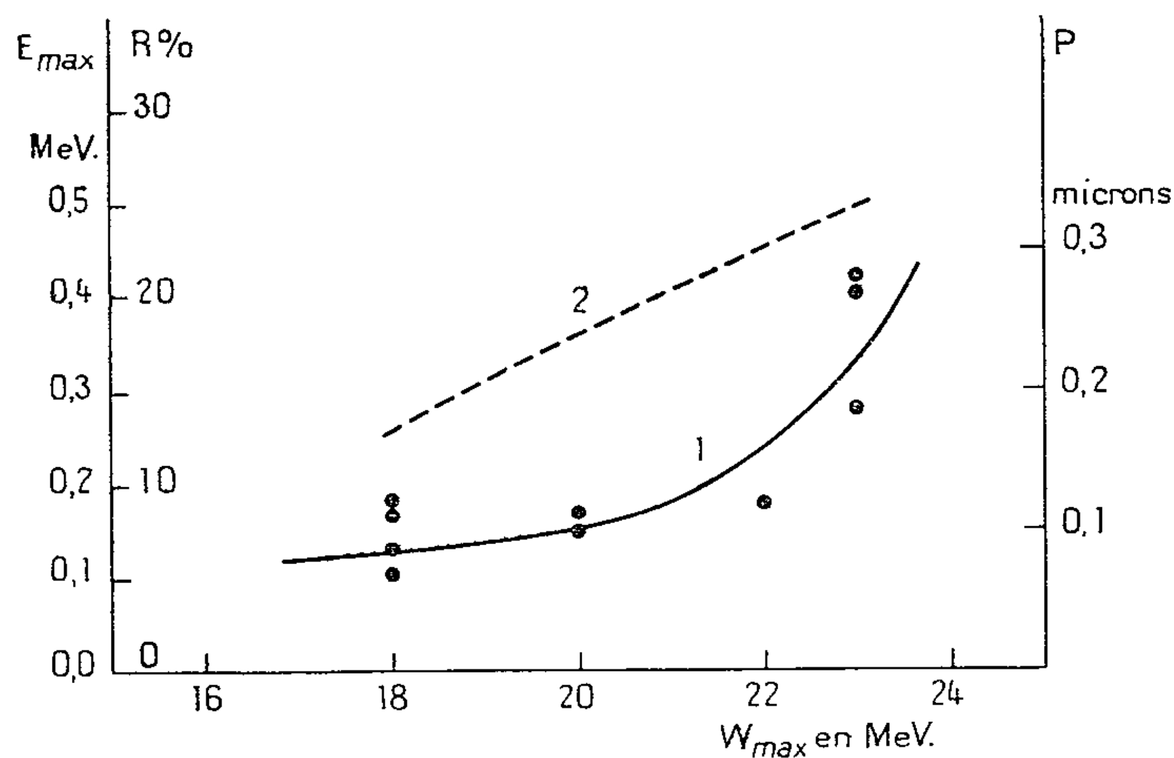
Le phosphore rouge (Merck) est purifié par broyage en présence de soude diluée. Il est ensuite essoré et séché sous vide.

(*) Séance du 23 mai 1955.

(1) *Phys. Rev.*, 93, 1954, p. 1422.

Les premières expériences réalisées au moyen de suspensions aqueuses donnent des résultats difficiles à interpréter, car le radiophosphore est accompagné de l'isotope ^{15}O dont la période de 2,1 mn est très voisine de celle du ^{30}P.

Pour cette raison, nous avons préféré utiliser un solvant organique non oxygéné : le phosphore rouge purifié est agité pendant plusieurs jours dans un broyeur à billes de verre avec de la tétraline. L'observation au microscope montre que le diamètre moyen des particules de phosphore produites par ce procédé est de 2 μ. La suspension est irradiée au bétatron de Villejuif pendant 4 mn, puis une partie est essorée par aspiration sur un filtre colmaté au préalable par de la silice en poudre très fine (lévilite). L'activité du liquide est mesurée au compteur Geiger-Müller et comparée à l'activité de la suspension initiale. Les courbes de décroissance sont construites pour tenir compte du radiocarbone : ^{11}C de période 20,0 mn produit par l'irradiation de la tétraline, et les rendements de la séparation sont calculés.



Sur la figure, les résultats ont été portés pour différentes distributions des photons de freinage (courbe 1) dont les spectres complets sont donnés par L. Katz et A. G. W. Cameron (²) et qui sont caractérisés ici par leur énergie maximum (W_{max}). La courbe obtenue montre que les rendements (R) augmentent avec W_{max} et approchent de la valeur de 20 % pour $W_{max} = 23$ MeV.

Une valeur moyenne de la portée (p) du recul a été calculée ensuite en admettant que les noyaux radioactifs sont émis avec une égale probabilité dans toutes les directions, et que p est beaucoup plus petit que le rayon r de la particule de P rouge. Si la distance à la surface de l'atome ^{31}P donnant une réaction est égale à x, la probabilité P pour le noyau de recul de pénétrer dans le liquide est donnée par l'angle solide : $P = (1/2)(1 - \cos\theta)$ avec $\cos\theta = x/r$.

(²) *Canad. J. Phys.*, 29, 1951, p. 518.

En évaluant l'intégrale étendue à une couche superficielle d'épaisseur p on montre que $1/4$ des atomes ^{30}P produits dans ce volume v sont extraits avec $v=(4/3)\pi[r^3-(r-p)^3]$. Le rendement peut être déduit :

$$R=\frac{\left(\frac{1}{4}\right)\left(\frac{4}{3}\right)\pi[r^3-(r-p)^3]}{\left(\frac{4}{3}\right)\pi r^3}$$

et en négligeant au numérateur les termes en p de puissance supérieure à 1, il s'ensuit $p=(4/3)Rr$.

Sur la figure à droite, une deuxième échelle en microns donne la valeur de ces portées (courbe 1) obtenues pour les différentes énergies maxima des photons; elles sont comprises entre 0,1 et 0,25 μ. L'énergie maximum E_{max} des particules de recul ^{30}P a été calculée et les valeurs obtenues, comprises entre 0,25 et 0,5 MeV sont figurées sur la courbe 2.

Une expérience de contrôle a montré que le phénomène observé ne peut pas être attribué à une dissolution partielle du phosphore dans la tétraline. Pour cela, une suspension est filtrée, et le filtrat seul est irradié. Les mesures de décroissance n'ont mis en évidence aucune activité de période 2 mn attribuable à ^{30}P.

Les expériences précédentes montrent qu'après irradiation d'une suspension une partie du radioélément produit dans la phase solide peut être recueillie dans le milieu liquide par simple filtration.

Ce procédé qui doit pouvoir s'appliquer à diverses réactions nucléaires semble être intéressant, car il fournit des radioéléments sans entraîneur, même si la réaction utilisée ne provoque pas de changement du numéro atomique.

RÉSONANCE NUCLÉAIRE. — *L'action d'un champ magnétique tournant sur la résonance d'un système de spins.* Note de M. **Joseph Seiden**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Considérons un ensemble de spins identiques, de rapport gyromagnétique γ, indépendants entre eux, placés dans un champ magnétique Zeeman H_0. Nous désirons étudier les effets perturbateurs qu'exerce sur ce système un champ magnétique d'amplitude H_1, situé dans un plan perpendiculaire à $\vec{H}_0$ et tournant autour de $\vec{H}_0$ avec une vitesse angulaire algébrique ω_1. Nous supposerons que ω_1 n'est pas voisin de la fréquence de Larmor $\omega_0=\gamma H_0$ des spins, c'est-à-dire que

$$\left|H_0-\frac{\omega_1}{\gamma}\right|\gg H_1. \quad (1)$$

Cette condition signifie simplement que l'énergie du champ H_1 absorbée par les spins peut être considérée comme négligeable.

Dans le trièdre de référence tournant à la fréquence ω_1 autour de $\vec{H}_0$, les deux champs magnétiques qui agissent sur les spins ne dépendent plus du temps, les spins y précessent autour de la résultante géométrique des vecteurs $(H_0-\omega_1/\gamma)\vec{H}_0/H_0$ et $\vec{H}_1$ avec une fréquence angulaire égale à $\gamma\sqrt{[H_0-\omega_1/\gamma]^2+H_1^2}$. En vertu de la condition (1), cette résultante est sensiblement dirigée suivant $\vec{H}_0$. On en déduit que dans le trièdre de référence fixe par rapport au laboratoire, les spins précessent autour de $\vec{H}_0$ avec une fréquence ω donnée par

$$\omega = \gamma\sqrt{\left(H_0-\frac{\omega_1}{\gamma}\right)^2+H_1^2}+\omega_1.$$

Il apparaît ainsi que le champ tournant H_1 a pour effet de déplacer la fréquence de résonance du système de spins de sa valeur de Larmor γH_0. Cela revient à dire que le champ H_1 s'est comporté ici comme une perturbation séculaire.

L'argumentation qui précède repose sur l'emploi de la Mécanique classique. On notera que la théorie des perturbations de la Mécanique quantique n'est pas directement applicable à ce problème : une démonstration quantique rigoureuse nécessiterait une intégration de l'équation de Schrödinger correspondante par approximations successives; une telle démonstration est cependant inutile parce que les équations d'évolution du moment angulaire sont identiques en Mécanique classique et en Mécanique quantique ([1]).

En vertu de (1), nous pouvons développer ω en puissances croissantes de $H_1/[(H_0-\omega_1/\gamma)]$. Posons $\omega_1 = k\gamma H_0$, il vient

$$(2)\qquad \omega = \gamma H_0\left[1+\frac{H_1^2}{2(1-k)H_0^2}\right].$$

Avec $H_0 = 1\,000$ gauss, $H_1 = 2$ gauss, $k = 4/5$, le déplacement relatif de la fréquence de résonance est

$$\frac{\delta\omega}{\omega_0} = \frac{H_1^2}{2(1-k)H_0^2} = 10^{-5}.$$

c'est-à-dire dans les limites des possibilités de résolution.

Faisons dans (2) $k = -1$; en ce cas, $\omega_1 = -\gamma H_0$, le champ H_1 tourne à la fréquence de Larmor en sens inverse du sens de rotation des spins dans le champ Zeeman H_0. On trouve

$$\frac{\delta\omega}{\omega_0} = \frac{H_1^2}{4H_0^2}.$$

C'est le théorème de F. Bloch et A. Siegert ([2]), $\delta\omega/\omega_0$ est le déplacement de

([1]) I. Rabi, N. Ramsey et J. Schwinger, *Rev. Mod. Phys.*, 26, 1954, p. 167.

([2]) *Phys. Rev.*, 57, 1940, p. 522.

la raie obtenu lorsqu'on excite la résonance des spins à l'aide du champ $2H_1 \cos\omega_0 t$ polarisé linéairement dans un plan perpendiculaire à $\vec{H}_0$, déplacement que la saturation empêche en général d'observer ([3]) dans la méthode de Purcell.

2. En réalité, les spins, que nous avons supposé jusqu'à présent indépendants, sont couplés entre eux et il en résulte que chaque spin se trouve également dans un champ local produit par son environnement. On peut alors montrer qu'un champ magnétique tournant $H_1(\omega_1)$ déplace la raie de résonance de $\delta\omega = \omega_0 H_1^2/2(1-k)H_0^2$ sans la déformer à condition que :

a. les fluctuations du champ local soient rapides devant ω_1 et ω_0;

b. la valeur moyenne du champ local autour de laquelle ont lieu ces fluctuations soit faible devant l'amplitude H_0 du champ Zeeman.

Ces conditions sont par exemple remplies dans le cas de la résonance des spins nucléaires dans un liquide diamagnétique. Lorsque ces conditions ne sont pas satisfaites, le champ H_1 produira une déformation de la raie interférant avec le décalage $\delta\omega$. Enfin, dès que (1) cesse d'être valable, la raie commence également à se déformer et elle peut disparaître complètement.

RÉSONANCE NUCLÉAIRE. — *Le temps* T_2 *en résonance magnétique nucléaire dans les liquides*. Note (*) de M. **Yves Ayant**, transmise par M. Louis Néel.

L'objet de cette Note est l'application de la méthode de la « fonction de corrélation quantique » ([1]) au problème de l'élargissement de la raie de résonance magnétique nucléaire dans un liquide, du fait de l'interaction des dipôles magnétiques nucléaires. Jusqu'ici, ce problème n'a été traité qu'approximativement, en remplaçant cette interaction par un champ magnétique local, agissant sur un spin individuellement. Dans un travail antérieur ([2]), nous avons développé une théorie donnant l'élargissement $1/T'_2$ dû aux composantes de basse fréquence des fluctuations du vecteur internucléaire $\vec{r}_{12}$, en utilisant une méthode de perturbation de deuxième ordre, et en postulant *a priori* une forme de Lorentz pure pour la raie. On tirait de là T_2 par la relation bien

([3]) Il n'est pas impossible que dans des cas favorables, l'effet Bloch-Siegert se manifeste par une diminution anormale du seuil de la saturation dans la méthode de Purcell. Mais il semble que l'effet Bloch-Siegert soit plus facile à mettre en évidence dans la méthode de Bloch.

(*) Séance du 1er juin 1955.

([1]) Y. Ayant, *J. Phys. Rad.*, 16, 1955, p. 411.

([2]) Y. Ayant, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 198.

connue, mais de validité assez incertaine :

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_2'} + \frac{1}{2T_1}. \tag{1}$$

Aussi avons-nous traité le problème d'une molécule renfermant deux noyaux identiques, et étudié l'élargissement dû à leur couplage. On peut numéroter les états du système par les nombres quantiques J et M (les valeurs propres de $\vec{J}^2$ et J_z sont $J(J+1)$ et M, $\vec{J} = \vec{I}_1 + \vec{I}_2$). Si nous nous limitons au cas du spin 1/2, nous trouvons évidemment quatre couples d'états associés à la fréquence de résonance, et par suite, il faudrait en appliquant notre méthode, former une matrice d'élargissement Λ d'ordre 4. En fait, l'interaction est de nature tensorielle, et elle obéit à la règle de sélection 1 — 1 seulement, en ce qui concerne le nombre J. Ceci nous permet de ramener Λ à être d'ordre 2, en ne considérant que les couples d'états $J = 1$. Nous introduisons alors le vecteur à deux composantes $\vec{\xi} : \xi_M = (1, M+1 | J_+ | 1, M)$ $(M = -1, 0)$, et l'on sait que le spectre d'absorption est transformé de Fourier de

$$h(\tau) = \vec{\xi}\, e^{-\Lambda\tau}\, \vec{\xi}.$$

Nous mettrons l'interaction dipôle-dipôle sous la forme

$$H^{(1)} = \sum_{-2}^{2} s_\mu R_\mu^*.$$

R_μ est proportionnel aux fonctions sphériques d'ordre 2 de la direction du vecteur internucléaire $\vec{r}_{12}$, par exemple :

$$R_0 = \sqrt{\frac{3}{8}}\, \hbar^2 \gamma^2 r^{-3} P_2(\cos\theta).$$

S_μ est la forme sphérique du tenseur S_{ij},

$$S_{ij} = I_{1i} I_{2j} + I_{1j} I_{2i} - \frac{2}{3} \vec{I}_1 . \vec{I}_2 \delta_{ij},$$

telle que

$$S_0 = \sqrt{\frac{2}{3}}(2S_{33} - S_{11} - S_{22}).$$

1° *Cas :* $\tau_c \omega_0 \ll 1$. — Rappelons que τ_c est le temps de corrélation des fonctions R_μ. L'isotropie du liquide permet de montrer que

$$(\Lambda\vec{\xi})_M = \frac{3\pi}{4} i\hbar^2 \gamma^4 X_0(0) \sum_\mu \langle 1, M-1 | [J_-, S_\mu] S_\mu^* | 1, M \rangle, \tag{2}$$

$X_0(\omega)$ est la densité spectrale de $x_0 = r^{-3} P_2(\cos\theta)$, définie pour que

$$\int_{-\infty}^{+\infty} X_0(\omega)\, d\omega = \overline{x_0^2}.$$

De (2), on tire aisément que $\vec{\xi}$ est vecteur propre de Λ, ce qui prouve qu'il existe un seul temps T_2 donné par

$$\frac{1}{T_2} = \frac{15}{2}\pi\gamma^4\hbar^2 X_0(0).$$

Comparant ce résultat avec l'expression bien connue de T_1,

$$\frac{1}{T_1} = \frac{9}{2}\gamma^4\hbar^2 X_0(0) \qquad \left(\text{pour } I = \frac{1}{2}\right),$$

on trouve que

$$T_2 = 0{,}6\,T_1.$$

2° *Cas* $T_2 \gg \tau_c \gg 1/\omega_0$. — On montre alors que

$$(3) \qquad (\Lambda\vec{\xi})_M = \frac{3\pi}{4} i\hbar^2\gamma^4 X_0(0) \langle 1, M+1 \,|\, [\mathcal{J}_+, S_0] S_0 \,|\, 1, M \rangle,$$

d'où l'on tire encore l'existence d'un temps T_2 unique donné par

$$\frac{1}{T_2} = \frac{9}{4}\pi\gamma^4\hbar^2 X_0(0)$$

Rappelons que dans ce cas : $T_2 \cong T'_2 \ll T_1$.

Conclusion. — Pour T'_2, nous trouvons la même valeur que celle donnée dans la référence [2], ce qui est heureux, puisque nous savons maintenant qu'effectivement la raie a une forme de Lorentz pure. Par contre, il n'en est pas ainsi pour T_2, ce qui montre que la relation (1) n'est qu'approchée. (En fait la relation $1/T_2 = 1/T'_2 + 1/T_1$, que quelques auteurs ont employée, conduirait à un meilleur résultat.)

Dans le cas de spin $1 > 1/2$, les calculs deviennent complexes, et il est vraisemblable que l'on n'a plus affaire à des raies de Lorentz pures.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Une interprétation du phénomène de floculation dans les huiles pour moteur sous l'influence de la chaleur.* Note (*) de M. **Jean Larbre**, présentée par M. Paul Pascal.

Dans une Note précédente, MM. Bernelin et Courtel ont étudié le phénomène de floculation par la chaleur des particules charbonneuses dans les huiles pour moteurs, phénomène mis en évidence par l'un d'eux.

Ils ont montré que l'on peut qualifier les propriétés dispersives des détergents en mesurant les températures de floculation d'une huile minérale usagée dans laquelle on a introduit après coup, une certaine quantité de « détergent ». Les auteurs déterminent une ou plusieurs courbes représentant les variations

(*) Séance du 9 mai 1955.

des températures de floculation en fonction de la concentration. Les courbes correspondant au premier état d'agglomération (deux particules accolées), peuvent être de plusieurs types. Dans tous les cas, la première partie de ces courbes est telle que T_f (température de floculation) croît quand C (concentration) augmente. Il a paru intéressant de chercher à expliquer le mécanisme qui commande ce phénomène.

L'explication la plus simple est qu'il y a adsorption du détergent à la surface des particules mais que la désorption est favorisée par une élévation de température.

Si l'on suppose que cette adsorption suit la loi de Langmuir, on doit avoir $\sigma(1-\sigma) = K_0 C e^{\lambda/RT}$, où C, concentration moléculaire du dope au sein de l'huile; σ, proportion de surface couverte par le dope sur les particules; λ, chaleur d'adsorption du dope supposée indépendante de la température.

Si, à une concentration déterminée, on chauffe l'huile σ diminue. Supposons — et c'est là une hypothèse complémentaire — que l'accolement de deux particules se produise lorsque σ prend une valeur σ_0 caractérisant une proportion critique de surface couverte, on doit alors avoir entre T_f et C la relation $\sigma_0/(1-\sigma_0) = K_0 C e^{\lambda/RT_f}$ ou

$$\frac{1}{T_f} = -\alpha \log C + \beta \tag{1}$$

qui est une relation linéaire entre $1/T_f$ et log C. (On peut prendre pour C la concentration en poids car, pour les solutions étudiées, cette grandeur est sensiblement proportionnelle à la concentration moléculaire.)

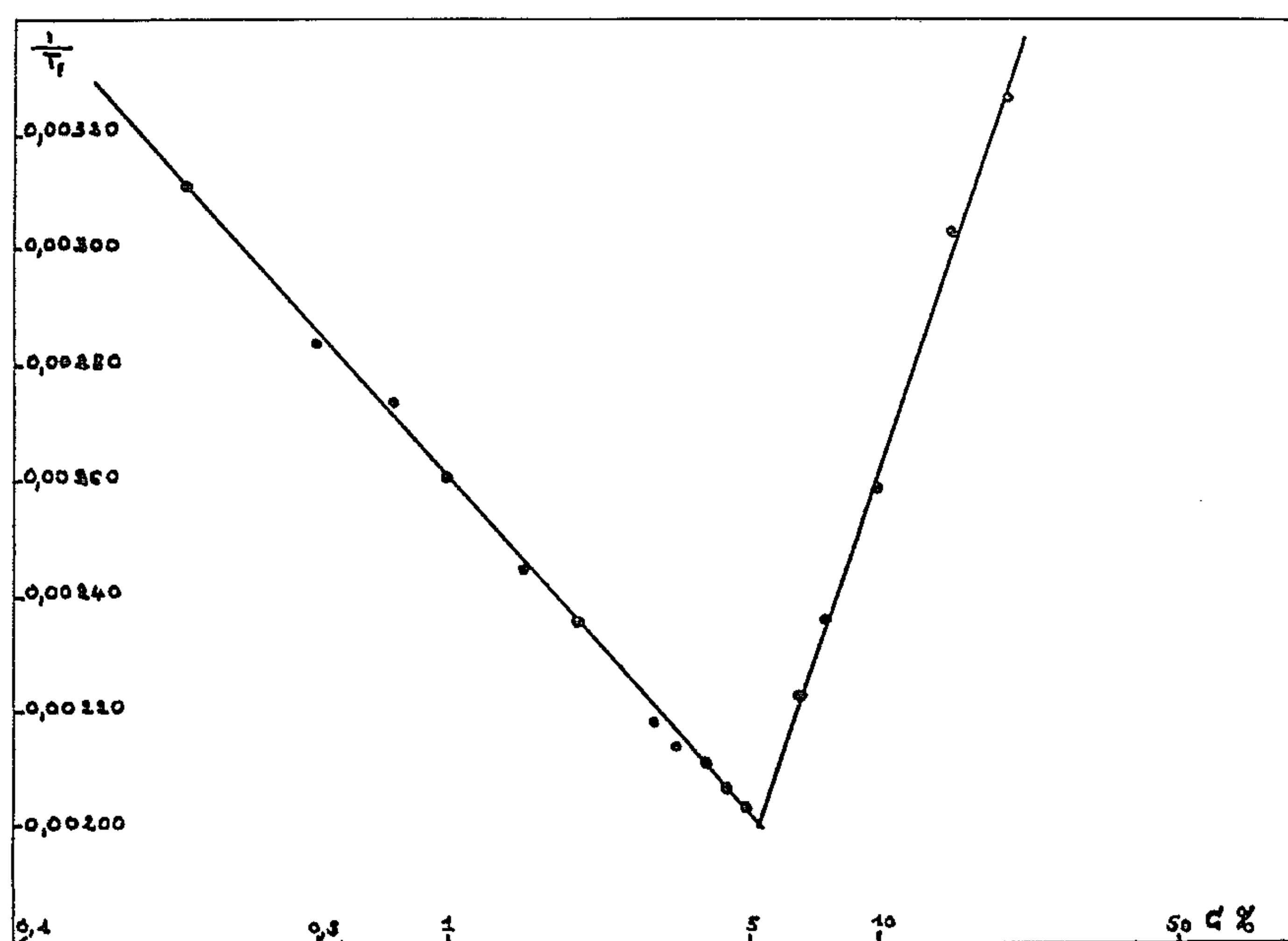
Dans un grand nombre d'exemples, nous avons vérifié que la première partie des courbes de floculation répond bien à une relation de ce type : la proportion de surface couverte reste constante le long de ces courbes qui sont donc des isostères.

L'on peut ainsi, à l'aide des courbes de floculation, accéder à la chaleur d'adsorption. Cependant ceci n'est valable que s'il y a adsorption des molécules seules. Si c'est un ion qui s'adsorbe (les détergents sont généralement des composés ionisables) T_f et C sont liées par une relation telle que (1). Mais, dans ce cas, α dépend non seulement de la chaleur d'adsorption de l'ion mais aussi de la chaleur de dissociation de la molécule.

La figure donne les résultats obtenus avec un certain « détergent » du commerce choisi comme exemple. Si pour ce produit c'est la molécule qui s'adsorbe, on peut calculer la chaleur d'adsorption correspondante : 8 100 cal/mol.

Il est intéressant de noter que les courbes de floculation se composent, dans le système de coordonnées $1/T_f$ log C, de deux ou trois segments de droite successifs. La fonction $d \log C/d(1/T_f)$ qui est constante sur chaque segment

de droite, est discontinue aux points d'intersections de ces segments de droite : nous supposons que le mécanisme d'adsorption à l'interface doit être le même tout le long de la courbe de floculation, mais que se produisent, dans la solution, d'autres phénomènes apparaissant à des concentrations déterminées.



Signalons enfin que le phénomène mis en évidence par B. Bernelin et que nous avons essayé d'interpréter ci-dessus, peut être rapproché d'un phénomène décrit par The Svedberg [1]. Cet auteur signale que les sols dans l'éther de divers métaux (platine, or, argent) sont stabilisés par l'eau et que la température de coagulation du sol qui croît avec la teneur en eau, caractérise cette teneur. En reprenant les données expérimentales de The Svedberg nous avons pu constater que, si T_c est la température de coagulation du sol, et C la concentration en eau dans l'éther, T_c et C sont liées par une relation de la forme $1/T_c = -\alpha \log C + \beta$. Les courbes de The Svedberg sont donc des isostères d'adsorption au sens signalé ci-dessus.

Il nous paraît probable que l'évolution de l'adsorption en fonction de C et T selon le schéma indiqué ci-dessus, est d'une grande généralité et que les isostères d'adsorption doivent avoir une importance fondamentale dans de nombreux phénomènes survenant aux interfaces. Nous poursuivons l'étude de ce sujet.

(1) *Kolloid Z.*, II, 1907, p. 142-149.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur la symétrie des textures de l'uranium laminé.* Note de M. **Anatole Winogradzki**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans un travail antérieur ([1]), nous avons montré que la méthode par transmission, appliquée aux échantillons d'uranium convenablement préparés, est capable de fournir des diagrammes X d'une grande netteté. En utilisant cette méthode, nous avons pu constater l'existence dans l'uranium laminé d'agrégats cristallins, possédant une texture bien déterminée et orientés d'une façon dissymétrique par rapport au plan de laminage, ce qui provoque l'apparition de diagrammes X non symétriques par rapport à la direction de laminage quand le faisceau est dirigé normalement au plan de laminage.

Dans cette Note, nous exposons quelques résultats relatifs aux diagrammes X symétriques qui n'avaient pas été analysés dans ([1]).

Nous avons utilisé des échantillons préparés à partir d'une pastille d'uranium coulé très pur, dont l'épaisseur avait été réduite par laminage à froid de 2 à 0,13 mm. En exposant le métal laminé à une attaque chimique ([1]), on obtient de petites feuilles d'uranium dont l'épaisseur, mesurée au palmer, est de 35 μ.

L'analyse microradiographique montre que l'épaisseur de ces feuilles n'est pas uniforme : on constate la présence de trous et de plages de faible épaisseur, transparentes au rayonnement K_α du molybdène.

De très nombreux diagrammes X par transmission ont été relevés en différents points des échantillons ainsi préparés; les figures 1 et 2 reproduisent des diagrammes obtenus avec le rayonnement K_α du molybdène.

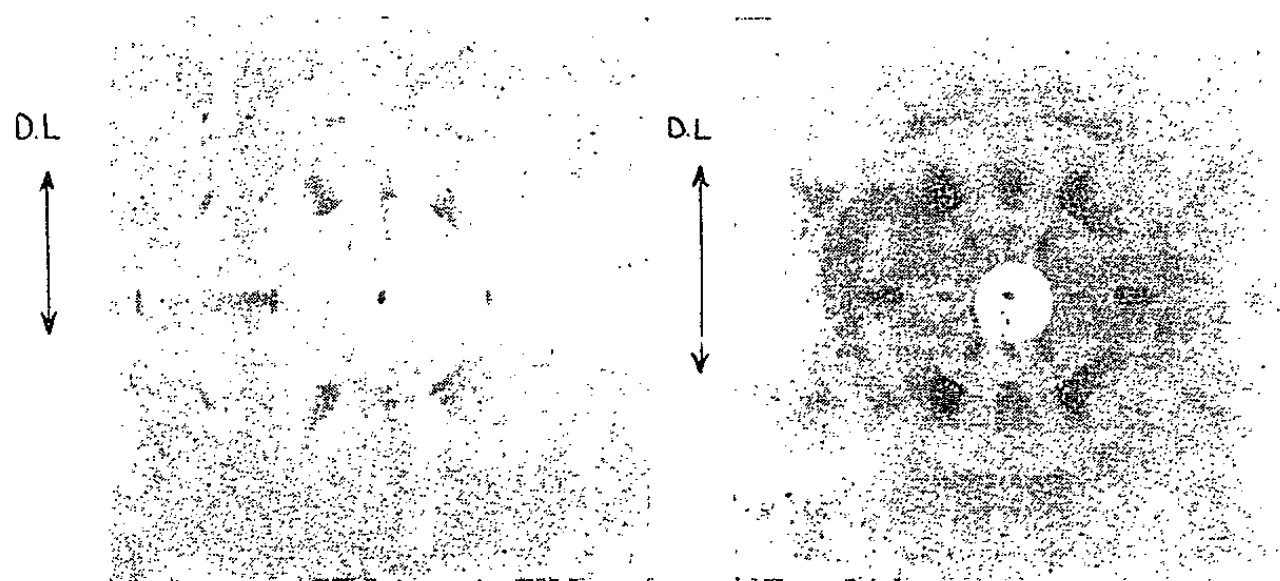


Fig. 1. ig. 2.

En explorant la surface des échantillons par un faisceau de rayons X dirigé normalement au plan de laminage, on n'obtient pas, en général, dans tous les points des diagrammes X identiques.

([1]) A. Winogradzki, Communication aux Journées Métallurgiques d'Automne (octobre 1953), *Rev. de Métallurgie*, 9, 1954, p. 597.

On trouve des points où ces diagrammes ont l'aspect de la figure 1. La figure 3 représente la figure de pôles (111) que l'on obtient avec les points de ce genre, le plan de laminage étant pris comme plan de projection. Cette figure, obtenue par la méthode classique de rotation de l'échantillon, montre la texture, non symétrique par rapport au plan de laminage, qui a été analysée dans ([1]). Sur d'autres points, on obtient des diagrammes X et des figures de pôles qui sont les symétriques, par rapport à l'axe de laminage DL, de ceux du cas précédent. Il existe des points qui fournissent des diagrammes X symétriques par rapport à la direction de laminage (*fig.* 2). La figure de pôles (111) que l'on obtient dans ce cas est représentée sur la figure 4. Or, la figure 4 est identique à celle que l'on obtient en superposant la figure 3 et sa symétrique par rapport à la direction DL de laminage.

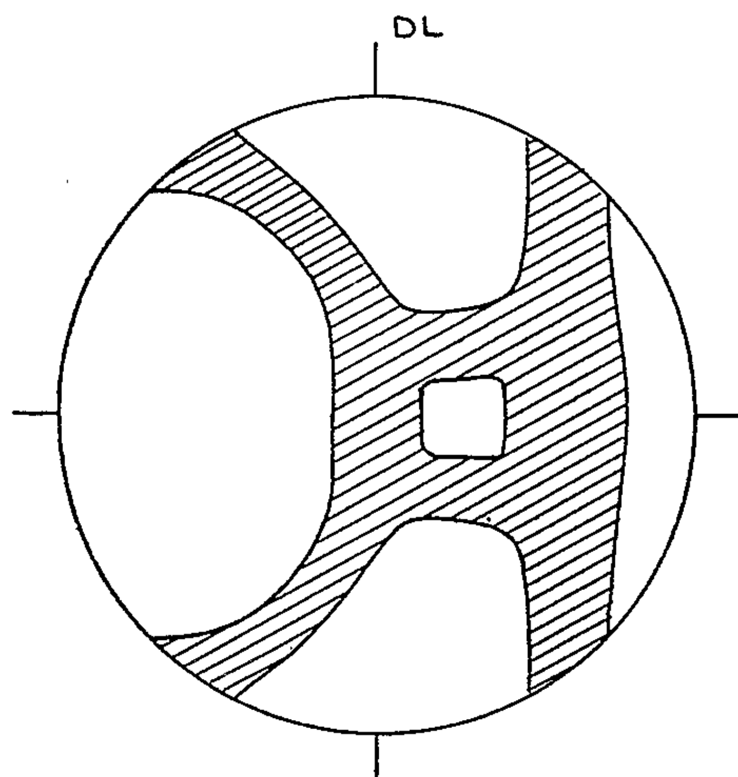


Fig. 3.

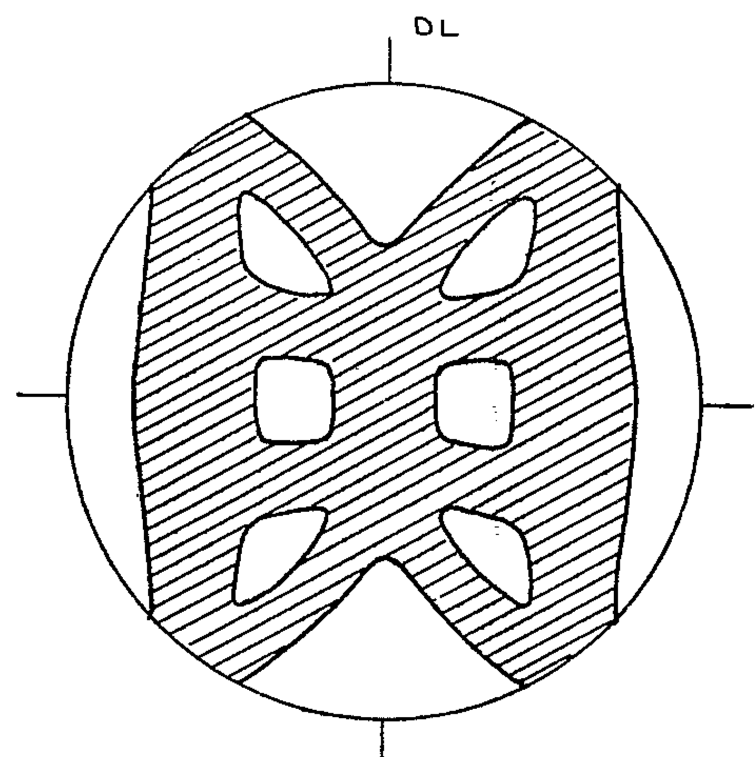


Fig. 4.

Ainsi, sur les points où la symétrie de la texture est en accord avec la symétrie de l'opération de laminage, elle est réalisée par une superposition de deux textures de symétries opposées : l'une « à droite », l'autre « à gauche ». Il s'agit bien de superposition au sens physique du mot, puisque l'on trouve des points où chaque type de texture (dissymétrique à droite, dissymétrique à gauche, symétrique) est réalisé séparément. D'autre part, on rencontre très couramment des points où les deux composantes dissymétriques de la texture symétrique ont des intensités inégales. Les diagrammes X relevés dans ces points sont symétriques au point de vue de la position des taches et dissymétriques en ce qui concerne leurs intensités. Les textures parfaitement symétriques (*fig.* 4) ou dissymétriques (*fig.* 3) ne sont que les deux cas limites de ce genre de texture.

Étant donné la symétrie de l'opération du laminage, il faut s'attendre à ce que, dans une région suffisamment grande, les agrégats cristallins dont la tex-

ture est à droite et ceux dont la texture est à gauche occupent des volumes sensiblement égaux. La méthode d'investigation que nous avons utilisée permet l'examen de volumes très faibles déterminés par les épaisseurs des plages transparentes de l'échantillon et la section du faisceau à son niveau (0,6 mm² environ). Ces volumes se révèlent comme suffisamment faibles pour permettre l'observation de déviations de l'équilibre statistique dont nous avons parlé plus haut.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur la formation et la réduction de l'acide phosphomolybdique et de l'acide arséniomolybdique.* Note (*) de M. **Marcel Jean**, transmise par M. Paul Pascal.

L'acide phosphomolybdique et l'acide arséniomolybdique formés dans les processus analytiques en vue du dosage du phosphore, ou de l'arsenic, sont réduits en dérivés bleus correspondants, à la température de l'ébullition, par différents réducteurs. Les dosages du phosphore et de l'arsenic selon ce principe sont classiques.

J'ai observé que l'introduction, dans le milieu, de différents ions métalliques : bismuth, titane ou zirconium, provoque la réduction dès la température ambiante.

Alors que, en présence des ions titane et zirconium, les acides phospho et arséniomolybdiques, et également les acides orthomolybdique et paramolybdique, sont réduits, les sels de bismuth catalysent la réduction des ions phospho et arséniomolybdique, et de l'ion paramolybdique, à l'exclusion de l'acide orthomolybdique.

Il est donc possible de doser les ions phosphorique et arsénique au moyen de leurs dérivés bleus de réduction correspondants, en faisant réagir le molybdate de sodium et en réduisant, à la température ordinaire, en présence de sulfate de bismuth; le réducteur choisi est l'acide ascorbique.

Pour le dosage du phosphore, les conditions optimum sont : acidité sulfurique 1,2 N, 15 mg de bismuth et 0,2 g de molybdate de sodium pour une dilution du milieu à 50 ml.

Dans le cas du dosage de l'arsenic, ces conditions sont : acidité sulfurique 0,4 N, 20 mg de bismuth à l'état de sulfate et 0,1 g de molybdate de sodium, pour une dilution du milieu à 100 ml.

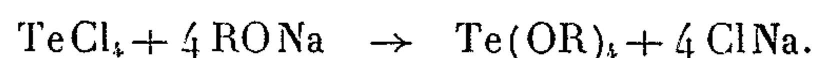
Dans de tels milieux, les essais témoins, exempts de phosphore et d'arsenic, ne sont pas réduits et ne donnent aucune coloration bleue.

Des techniques opératoires en vue du dosage du phosphore et de l'arsenic dans les aciers, qui appliquent ces principes, feront l'objet d'une publication détaillée d'autre part.

(*) Séance du 1er juin 1955.

CHIMIE MINÉRALE. — *Contribution à l'étude d'une méthode de préparation des alcoolates de tellure.* Note (*) de M. **Pierre Dupuy**, transmise par M. Paul Pascal.

Les alcoolates de tellure sont faciles à préparer par condensation d'un alcoolate de sodium avec un halogénure de tellure suivant la réaction :



$$TeCl_4 + 4\,RONa \rightarrow Te(OR)_4 + 4\,ClNa.$$

Malheureusement, parmi les halogénures de tellure, le tétrachlorure et le tétrabromure réagissent volontiers, mais ne sont pas faciles à préparer et sont peu commodes à utiliser à cause de la facilité avec laquelle ils s'hydrolysent à l'air; et le tétraiodure plus facile à préparer et plus stable ne se prête pas à de telles réactions. Par contre, le tétrachlorure de tellure donne avec le chlorure d'ammonium ou les chlorhydrates des bases organiques azotées des composés stables, peu hydrolysables et de préparation relativement commode, que nous avons essayé d'utiliser dans la préparation des alcoolates de tellure.

Le tellure ayant été préalablement purifié par précipitation en milieu chlorhydrique sous l'action de l'anhydride sulfureux est dissout dans l'acide chlorhydrique auquel on a ajouté une quantité suffisante d'acide nitrique; cette solution est amenée à sec au bain de sable pour éliminer l'acide nitrique puis le résidu est repris par l'acide chlorhydrique pur. A cette solution on ajoute une quantité de chlorure d'ammonium calculée de façon qu'il y ait en solution 28 g d'azote pour 127,6 g de tellure, puis on évapore au bain-marie jusqu'à ce qu'il se produise un début de cristallisation, on laisse refroidir et l'on filtre les petits cristaux jaune vif formés. Ils sont ensuite séchés à 100° et lavés plusieurs fois à l'éther pour éliminer les restes d'acide chlorhydrique.

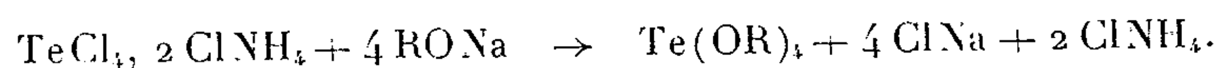
Ce composé a été analysé, et il a été trouvé : tellure, 34 %; chlore, 57,5 %; azote, 7,2 %; ce qui correspond à la formule $TeCl_4, 2\,ClNH_4$. Ce corps se décompose sans fondre vers 210°, il est insoluble dans l'eau où il s'hydrolyse en donnant du bioxyde de tellure, il se conserve facilement à l'air et est légèrement soluble dans les alcools.

Ce composé, soigneusement broyé, est mis en suspension dans 0,50 l d'alcool correspondant à l'alcoolate que l'on désire préparer et l'on y incorpore à froid l'alcoolate de sodium qui a été préparé à part. On obtient les meilleurs résultats en utilisant un excès d'alcoolate de sodium : il faut utiliser 50 g de sodium pour 188,3 g du composé halogéné et une quantité d'alcool suffisante pour que les solutions soient assez peu visqueuses pour

(*) Séance du 1er juin 1955.

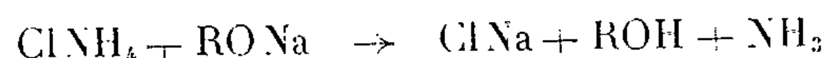
pouvoir être manipulées commodément. Le tout est agité mécaniquement et chauffé à la température d'ébullition de l'alcool utilisé. Le composé jaune se décompose et est remplacé par un précipité blanc constitué par un mélange de chlorure de sodium et de chlorure d'ammonium.

La réaction est la suivante :



$$TeCl_4, 2\,ClNH_4 + 4\,RONa \rightarrow Te(OR)_4 + 4\,ClNa + 2\,ClNH_4.$$

L'excès d'alcoolate de sodium réagit de la façon suivante :



$$ClNH_4 + RONa \rightarrow ClNa + ROH + NH_3$$

et l'on peut considérer que ces réactions ont pris fin lorsque le dégagement d'ammoniac a cessé. L'alcoolate de tellure étant soluble dans l'alcool, on élimine le précipité par filtration et l'on distille l'alcool sous vide à une température aussi basse que possible.

Avec l'alcool méthylique on obtient un composé cristallisé en aiguilles incolores qui contient 50,3 % de tellure et des traces de chlore. Il s'hydrolyse spontanément à l'air, fond au voisinage de 20° et se décompose au-dessus de 100° en laissant précipiter du tellure.

Avec l'alcool éthylique on obtient un liquide huileux incolore moins hydrolysable que le produit précédent qui bout vers 107° en brunissant et en laissant déposer du tellure. Cette décomposition a d'ailleurs lieu spontanément à la longue même à l'obscurité.

Les alcools butyliques, amyliques conduisent à des produits analogues plus stables mais encore très hydrolysables.

Les polyalcools conduisent à des produits bruns, très visqueux contenant des quantités appréciables de chlore, et de formule assez variable, ils sont difficiles à reproduire et dans tous les cas sont facilement hydrolysables.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Obtention de deux stéréoisomères dihydrodimères du cyano-9 anthracène.* Note (*) de MM. RAYMOND CALAS et ROBERT LALANDE, présentée par M. Marcel Delépine.

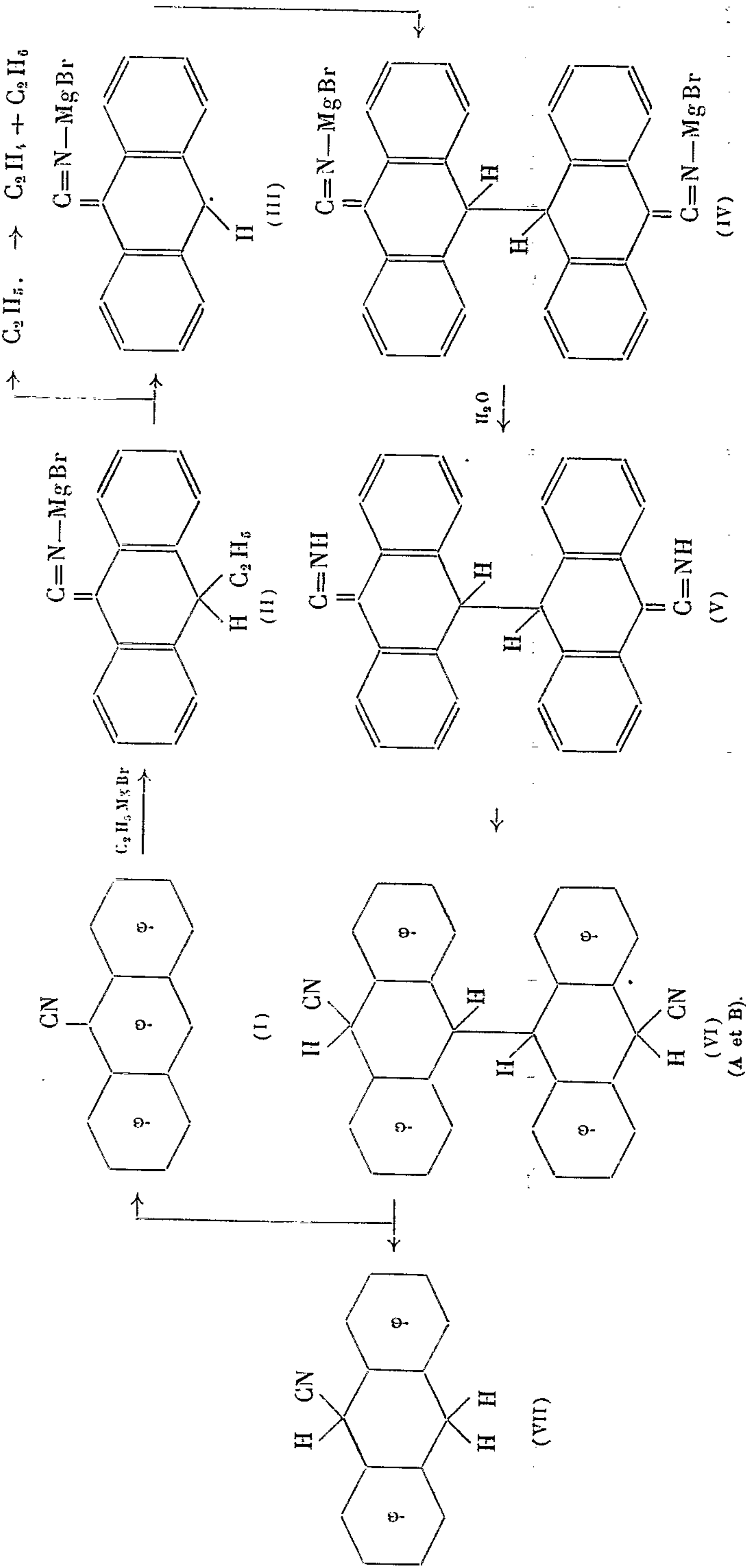
L'action du bromure d'éthylmagnésium sur le cyano-9 anthracène conduit à la formation de deux dihydrodimères du cyano-9 anthracène qui, par décomposition thermique, donnent en parties égales du cyano-9 anthracène et du cyano-9 dihydro 9.10 anthracène.

MM. R. Calas et J. Deschamps (1) avaient observé que l'action du bromure d'éthylmagnésium sur le cyano-9 anthracène (I) donnait naissance à un produit

(*) Séance du 1er juin 1955.

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 1950, p. 1035.

Mécanisme :



CN
(I)
C_2H_5MgBr
C=N—MgBr
H C_2H_5
(II)
C_2H_5. → $C_2H_4 + C_2H_6$
C=N—MgBr
H
(III)
C=N—MgBr
H
H
C=N—MgBr
(IV)
H_2O
C=NH
H
H
C=NH
(V)
H CN
H
H
H CN
(VI)
(A et B).
H CN
H H
(VII)

neutre blanc F 332-335°, peu soluble dans les divers solvants qui, par fusion, redonnait du cyano-9 anthracène; le dosage d'azote indiquait que l'on pouvait avoir affaire à un polymère de ce nitrile.

Nous avons repris cette réaction; un excès d'organomagnésien (3 mol) est nécessaire pour amener la disparition du cyano-9 anthracène (1 mol).

Dans les produits neutres formés avec un rendement d'environ 50 %, on isole un composé (A), F 334-335°, identique à celui signalé par les auteurs précédents, et un second produit blanc (B), F 305-310°, plus soluble.

L'analyse (C, H, N) et les résultats de l'ébulliométrie, réalisée avec difficulté par suite de la faible solubilité et la décomposition par la chaleur de ces dérivés, montrent qu'ils correspondent à des dihydrodimères du cyano-9 anthracène.

Leur structure est établie :

— par l'oxydation qui conduit à l'anthraquinone-9.10

— par les spectres ultraviolets, à peu près identiques dans les deux dérivés, et analogues à ceux du dihydro-9.10 anthracène et du photodimère du cyano-9 anthracène, qui permettent de conclure à une saturation des sommets méso.

Les spectres infrarouges sont voisins et la présence de la bande relative au groupe —C≡N écarte la possibilité d'un enchaînement par les atomes d'azote.

Enfin la décomposition thermique conduit au cyano-9 anthracène, comme l'avaient indiqué MM. Calas et Deschamps, mais aussi à un composé nouveau blanc, le cyano-9 dihydro-9.10 anthracène (VII), F 112°, ces deux produits apparaissant en parties égales.

Nous pouvons donc conclure que les dérivés (A) et (B) sont deux stéréoisomères dihydrodimères du cyano-9 anthracène, correspondant au dicyano-10.10′ tétrahydro-9.9′-10.10′ dianthranyl-9.9′ (VI).

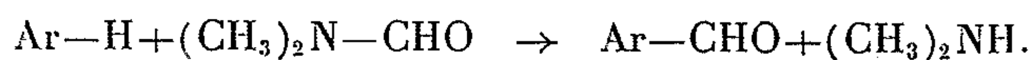
Au cours de la réaction magnésienne, on constate, avant hydrolyse, un dégagement gazeux constitué par des proportions voisines de carbure saturé et de carbure éthylénique. Cette observation permet de proposer un mécanisme expliquant la formation des dihydrodimères.

L'action du bromure d'éthylmagnésium sur le cyano-9 anthracène donne également naissance à deux produits basiques qui seront décrits ultérieurement.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une méthode de préparation des homologues polyméthylés des crésols*. Note de MM. **N. P. Buu-Hoï**, **Guy Lejeune** et **Michel Sy**, présentée par M. Marcel Delépine.

Plusieurs homologues polyméthylés des crésols ont été synthétisés aisément par la méthode suivante : formylation des éthers méthyliques des crésols, xylénols et homologues supérieurs par la diméthylformiamide en présence d'oxychlorure de phosphore, réduction des aldéhydes obtenus par l'hydrate d'hydrazine et la potasse, et déméthylation des éthers phénoliques résultants par le chlorhydrate de pyridine.

Parmi les homologues polyméthylés du phénol, seuls les xylénols sont bien connus, car on peut les isoler à bon compte du goudron de houille. Les tri- et tétraméthylphénols, ainsi que le pentaméthylphénol, substances restées peu accessibles jusqu'à présent, ont par contre été peu étudiés. Nous décrivons ici une méthode de préparation facile de tels polyméthylphénols à partir de matières premières courantes. La méthode repose sur l'observation que les éthers méthyliques des mono- ou polyméthylphénols ayant une position *ortho* ou *para* libre, peuvent être formylés avec de bons rendements par la diméthylformiamide en présence d'oxychlorure de phosphore :



$$Ar—H+(CH_3)_2N—CHO \rightarrow Ar—CHO+(CH_3)_2NH.$$

La fonction aldéhyde ainsi introduite est réduite par l'hydrate d'hydrazine et la potasse, et les éthers méthyliques Ar—CH_3 obtenus sont convertis en polyméthylphénols correspondant par le chlorhydrate de pyridine. On passe ainsi d'un phénol à l'homologue supérieur avec des rendements globaux pouvant dépasser 50 à 60 %. Les quelques exemples suivants illustrent cette méthode qui, par récurrence, peut conduire au pentaméthylphénol et à une multitude d'autres phénols polysubstitués.

1° *Synthèse de xylénols à partir des crésols.* — On chauffe 6 h au reflux un mélange de l'éther méthylique de l'*o*-crésol (1 mol), de diméthylformiamide (1,2 mol) et d'oxychlorure de phosphore (1,2 mol), et l'on agite ensuite vigoureusement avec une solution aqueuse concentrée d'acétate de sodium et du benzène; la solution benzénique est lavée à fond avec l'acide chlorhydrique dilué tiède, puis à l'eau, et séchée sur SO_4Na_2, et le solvant est chassé; le *méthoxy-4 méthyl-3 benzaldéhyde* (É 250-251°) est obtenu ainsi avec 70 % de rendement, et sa *semicarbazone* fond vers 208° ($C_{10}H_{13}O_2N_3$, calculé %, N 20,3; trouvé %, N 20,0). Cet aldéhyde, chauffé avec l'hydrate d'hydrazine et la potasse au sein du diéthylèneglycol [1], donne l'*éther méthylique du diméthyl-2,4 phénol* avec plus de 90 % de rendement; ce même éther s'obtient aussi en réduisant le *méthoxy-2 méthyl-5 benzaldéhyde*, produit de la formylation de l'éther méthylique du *p*-crésol (68 % de rendement), É 250-252°; le *diméthyl-2,4 phénol* s'obtient en faisant bouillir au reflux pendant 3 h un mélange d'une partie de son éther méthylique avec 3 parties de chlorhydrate de pyridine.

A partir de l'éther méthylique du *m*-crésol, on prépare de même le *méthoxy-4 méthyl-2 benzaldéhyde* ($É_{24}$ 150°, oxime F 81°) avec 72 % de rendement, et la réduction de cet aldéhyde conduit à l'*éther méthylique du diméthyl-3,4 phénol* avec 90 % de rendement.

2° *Synthèse de l'isodurénol* (*tétraméthyl-2,3,4,6 phénol*) *à partir du diméthyl-2,5 phénol* [2]. — L'éther méthylique du diméthyl-2,5 phénol est formylé en *méthoxy-4 diméthyl-2,5 benzaldéhyde* ($É_{35}$ 172-173°, F 33-34°) avec 80 % de rendement; la réduction de cet aldéhyde donne l'*éther méthylique du pseudocuménol* (triméthyl-2,4,5 phénol), É 211-212°, n_D^{26} 1,5234 (90 % de rendement). Cet éther fournit par déméthylation, le *pseudocuménol*, F 70° avec 90° de rendement, et par formylation, le *méthoxy-6 triméthyl-2,3,5 benzaldéhyde*, $É_{20}$ 168-170°, cristallisant de la ligroïne en prismes incolores F 74°

(1) HUANG-MINLON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 2478.

(2) Pour la préparation des xylénols et d'autres polyméthylphénols à partir du goudron de houille, *cf.* A. PARANT, *Thèse de Doctorat ès sciences*, Lille, 1947.

($C_{11}H_{14}O_2$, calculé %, C 74,2 et H 7,9; trouvé %, C 74,5 et H 8,0), avec 66 % de rendement. La réduction de cet aldéhyde donne l'*éther méthylique de l'isodurénol*, $É_{21}$ 119-120°, n_D^{26} 1,5209, et dont la déméthylation en *isodurénol* (F 81°) est notablement plus lente que dans les cas précédents, à cause de l'empêchement stérique.

3° *Synthèse du pentaméthylphénol à partir du xylénol*-1,3,5. — L'éther méthylique du xylénol-1,3.5 donne, avec 70 % de rendement, le *méthoxy*-4 *diméthyl*-2.6 *benzaldéhyde* ($É_{16}$ 156-158°, F 18-19°, semicarbazone F 216°), lequel est réduit en l'*éther méthylique de l'hémelliténol symétrique* (triméthyl-3.4.5 phénol), É 220°, n_D^{27} 1,5239. Cet éther donne, par déméthylation, l'*hémelliténol symétrique*, F 109°, et par formylation (70 % de rendement), le *méthoxy*-6 *triméthyl*-2,3,4 *benzaldéhyde*, $É_{25}$ 179-180°, aiguilles incolores (de la ligroïne), F 65° ($C_{11}H_{14}O_2$, calculé %, C 74,2 et H 7,9; trouvé %, C 74,5 et H 8,0) dont la *semicarbazone* cristallise de l'éthanol en aiguilles brillantes F 201° ($C_{12}H_{17}O_2N_3$, calculé %, N 17,9; trouvé %, N 17,6). La réduction de cet aldéhyde donne l'*éther méthylique du préhniténol* (tétraméthyl-2.3,4,5 phénol), $É_{30}$ 137-138°, n_D^{25} 1,5338, aiguilles incolores (de l'éther de pétrole) F 40-41° : cet éther fournit par déméthylation, le *préhniténol* F 82°, et par formylation (68 % de rendement), le *méthoxy*-6 *tétraméthyl*-2,3,4.5 *benzaldéhyde*, $É_{25}$ 188-190°, cristallisant de la ligroïne en prismes incolores F 81° ($C_{12}H_{16}O_2$, calculé %, C 75,0 et H 8,3; trouvé %, C 75,3 et H 8,5); le *pentaméthylanisole*, $É_{23}$ 155-156°, obtenu par réduction de l'aldéhyde précédent, ne se déméthyle que lentement en *pentaméthylphénol* (F 123°) par suite de l'empêchement stérique.

La formylation des éthers phénoliques, outre l'intérêt considérable qu'elle présente au point de vue des synthèses, fournit des indications particulièrement valables sur les réactivités chimiques. Elle montre notamment que les positions *para* par rapport aux groupes méthoxy sont nettement plus réactives que les positions *ortho*, fait qui n'apparaît pas toujours clairement dans le cas de certaines réactions (l'acylation par la méthode de Friedel-Crafts du diméthyl-3,5 anisole se fait en *ortho*) ni dans les calculs théoriques des indices de valence libre, mais qui vient d'être mis en lumière à l'aide de molécules marquées au deutérium.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation simultanée des deux chlorocétones isomères* $R-CHCl-CO-CH_3$ *et* $R-CH_2-CO-CH_2Cl$. Note de MM. **Charles Prévost** et **Yehiel Gaoni**, présentée par M. Charles Dufraisse.

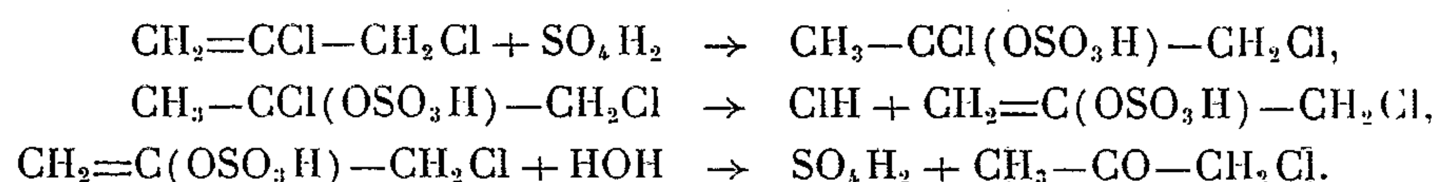
Au départ de l'organomagnésien R—MgX et de l'acroléine, il est possible d'accéder, avec des rendements acceptables, aux deux chlorocétones $R-CHCl-CO-CH_3$ et $R-CH_2-CO-CH_2Cl$, pratiquement exemptes l'une de l'autre.

Nous avons vérifié tout d'abord que le passage du dichloropropène $CH_2=CCl-CH_2Cl$ à la chloracétone se réalise facilement par la technique suivante [1] : dissolution à froid dans l'acide sulfurique concentré en excès,

---

[1] Henry, *Ber. der Deuts. Chem Gesel.*, 5, 1872, p. 190.

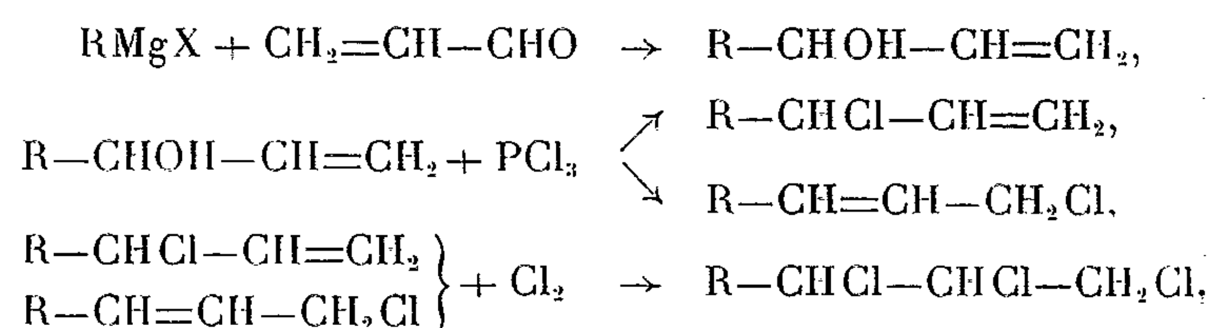
dilution, neutralisation partielle, entraînement à la vapeur d'eau, selon les équations probables



$$CH_2{=}CCl{-}CH_2Cl + SO_4H_2 \rightarrow CH_3{-}CCl(OSO_3H){-}CH_2Cl,$$
$$CH_3{-}CCl(OSO_3H){-}CH_2Cl \rightarrow ClH + CH_2{=}C(OSO_3H){-}CH_2Cl,$$
$$CH_2{=}C(OSO_3H){-}CH_2Cl + HOH \rightarrow SO_4H_2 + CH_3{-}CO{-}CH_2Cl.$$

La seule précaution à prendre, c'est d'éviter l'entraînement, par l'acide chlorhydrique dégagé, d'une partie du dichloropropène non combiné. On pouvait espérer que cet inconvénient s'atténuerait dans l'emploi des homologues du dichloropropène nettement moins volatils que lui.

Ces homologues sont atteints par la suite des réactions suivantes :



$$RMgX + CH_2{=}CH{-}CHO \rightarrow R{-}CHOH{-}CH{=}CH_2,$$
$$R{-}CHOH{-}CH{=}CH_2 + PCl_5 \rightarrow \begin{cases} R{-}CHCl{-}CH{=}CH_2, \\ R{-}CH{=}CH{-}CH_2Cl, \end{cases}$$
$$\left.\begin{matrix} R{-}CHCl{-}CH{=}CH_2 \\ R{-}CH{=}CH{-}CH_2Cl \end{matrix}\right\} + Cl_2 \rightarrow R{-}CHCl{-}CHCl{-}CH_2Cl.$$

Cette trichlorohydrine, par distillation, sur potasse solide concassée, fournit un mélange des deux dichloroéthyléniques



$$R{-}CHCl{-}CCl{=}CH_2, \qquad R{-}CH{=}CCl{-}CH_2Cl.$$

qui, contrairement aux données de la littérature (²) semblent se former en quantités sensiblement égales, tout au moins pour $R = CH_3$ et $R = C_2H_5$ que nous avons expérimentés jusqu'ici.

La partie la plus délicate de la synthèse est la séparation des deux isomères. Elle est réalisable en un seul tour grâce à une colonne équivalant à environ 30 plateaux théoriques. Nous n'avons pas cherché à séparer les isomères cis-trans des chlorures primaires, ce qui ne présenterait aucun intérêt pour la suite.

Les dérivés chlorés sont hydrolysés séparément par la technique mise au point avec le premier homologue ; il ne semble pas que cette hydrolyse soit accompagnée d'isomérisation, et la rectification soignée de chaque chlorocétone ne peut qu'éliminer les traces de son isomère provenant d'une séparation imparfaite des chlorures.

Voici les constantes trouvées pour les cinq chlorocétones préparées.

$CH_3{-}CO{-}CH_2Cl$:	$Éb_{760}$ 119°,	$n^{19,5}$ 1,434,	$d^{19,5}$ 1,148 ;
$CH_3{-}CHCl{-}CO{-}CH_3$:	$Éb_{33}$ 34°,	n^{12} 1,4255,	d^{12} 1,063 ;
$CH_3{-}CH_2{-}CO{-}CH_2Cl$:	$Éb_{13}$ 39°,	$n^{17,5}$ 1,439,	$d^{17,5}$ 1,1006 ;
$CH_3{-}CH_2{-}CHCl{-}CO{-}CH_3$:	$Éb_{16}$ 34°,	n^{18} 1,1429,	d^{18} 1,022 ;
$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CO{-}CH_2Cl$:	$Éb_{15}$ 50°,	n^{14} 1,455,	d^{14} 1,086.

(²) D. V. TISHCHENKO et A. CHURBAKOV, *Journal de Chimie Russe*, 6, p. 1553-1558 (*Chemical Abstracts*, **31**, 1937, p. 2165⁸).

Elles sont en accord acceptable avec les données de la littérature, d'ailleurs assez divergentes.

Nous pensons être en possession d'une méthode assez générale de préparation de couples de cétones chlorées isomères dont l'un de nous se propose d'étudier les réactions normales et anormales.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Décroissements par strates d'une face* (001) *de chlorure de sodium naturel et artificiel. Observations au microscope électronique.* Note de MM. **Raymond Hocart, Georges Roult** et Mme **Agnès Oberlin** (**Mathieu-Sicaud**), présentée par M. Charles Mauguin.

L'attaque d'une face de clivage a été faite pour des durées très brèves au plus égales à 4 s. Nous observons des discontinuités dans les dimensions des figures obtenues et en particulier dans les hauteurs d'îlots en relief.

Un clivage frais de ClNa (cristaux naturels de Varangéville et artificiels du Laboratoire d'essais du Conservatoire National des Arts et Métiers) est attaqué par de l'eau distillée pendant des durées s'échelonnant entre 2/10e de seconde et 4 secondes. L'action de l'eau peut être bloquée instantanément par un jet de dioxane séché sur Ca. Le relief de la surface est observé au microscope électronique par l'intermédiaire d'une réplique au formvar ombrée, soit à U_3O_8 soit au Cr.

Dans ces conditions nous avons observé d'une part des discontinuités nettes dans les hauteurs et les directions des bords des figures obtenues, d'autre part une diminution progressive du diamètre moyen de ces figures.

Au cours de la décroissance il persiste en général des îlots en relief. Leurs arêtes dans le plan (001) sont pour la plupart parallèles aux directions [100] et [010]; les directions [110] et $[1\bar{1}0]$ apparaissent moins fréquemment et sont moins développées; elles sont déterminées par l'enveloppe d'une succession de décrochements [100] et [010].

1° La largeur L des îlots diminue lorsque la durée de l'attaque augmente. Cette diminution est à peu près linéaire jusqu'à une seconde, au-delà elle semble être moins rapide. En fonction du temps d'attaque les valeurs numériques des largeurs d'îlots se répartissent suivant deux droites de même pente (0,12 μ pour 0,1 s), l'une des droites part de 15 μ pour une attaque de 2/10e de seconde, l'autre de 5 à 6 μ pour la même durée d'attaque (*fig.* 1).

2° Les hauteurs des îlots, dans le domaine mesurable au moyen des répliques au formvar, sont groupées autour de trois valeurs caractéristiques :

100 Å $\pm$ 20 pour les largeurs inférieures à 4 μ;

100 Å; 200 Å et exceptionnellement 400 Å pour les largeurs comprises entre 4 et 8 μ;

200 Å au-delà de 8 μ de largeur.

3° Nous observons également une série de dimensions statistiquement prédominantes pour les décrochements λ successifs [100] et [010] qui déterminent les directions [110]. Ces dimensions sont les suivantes :

0,2 μ pour les îlots ou gradins dont la hauteur est de 100 Å ;

0,2 et 0,4 μ pour 200 Å ;

0,4 μ pour 400 Å (*voir* la figure 2 qui est une représentation d'ensemble).

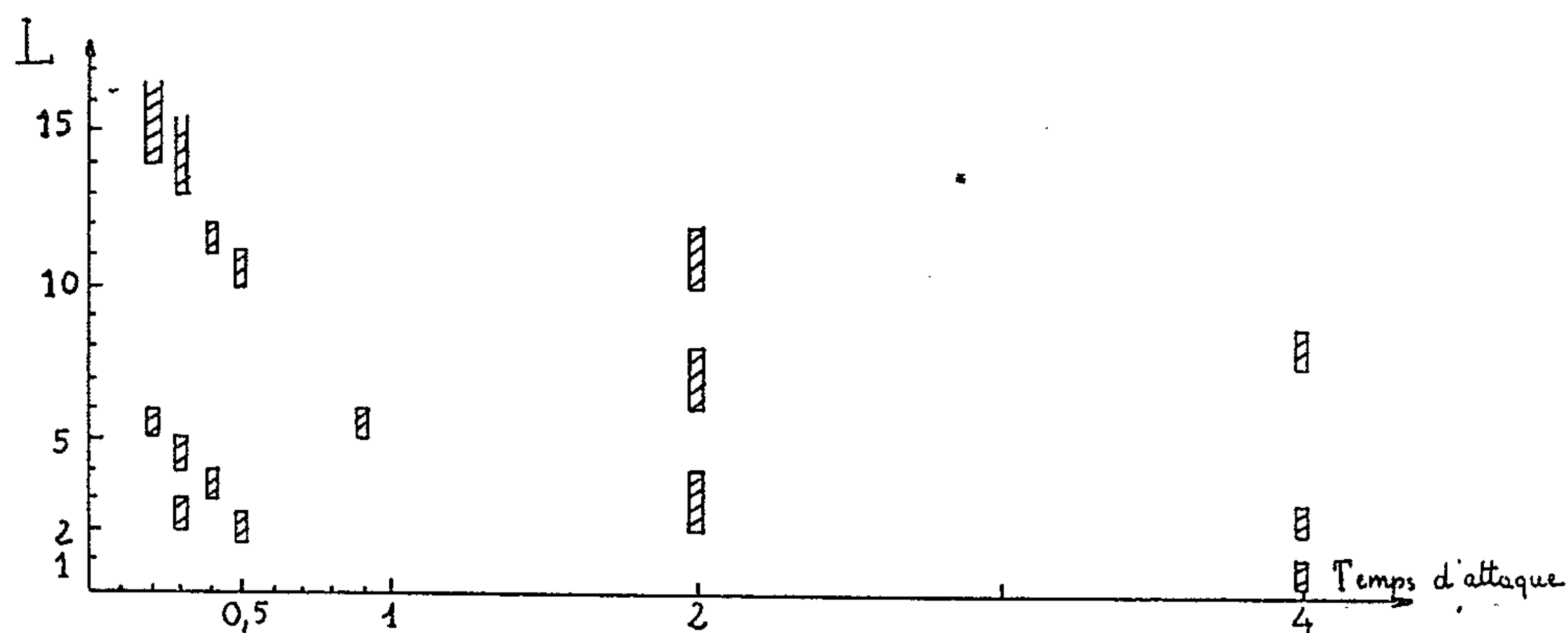


Fig. 1.

Enfin dans certains cas nous constatons la présence d'îlots en relief *concentriques* dont les différences de demi-largeur *l* varient d'une façon discontinue. Les valeurs numériques caractéristiques sont 0,2, 0,4, 0,7 et 1 μ (*fig.* 3).

Pour le même type de figures, en creux, ces valeurs sont 0,4 et 0,7 μ.

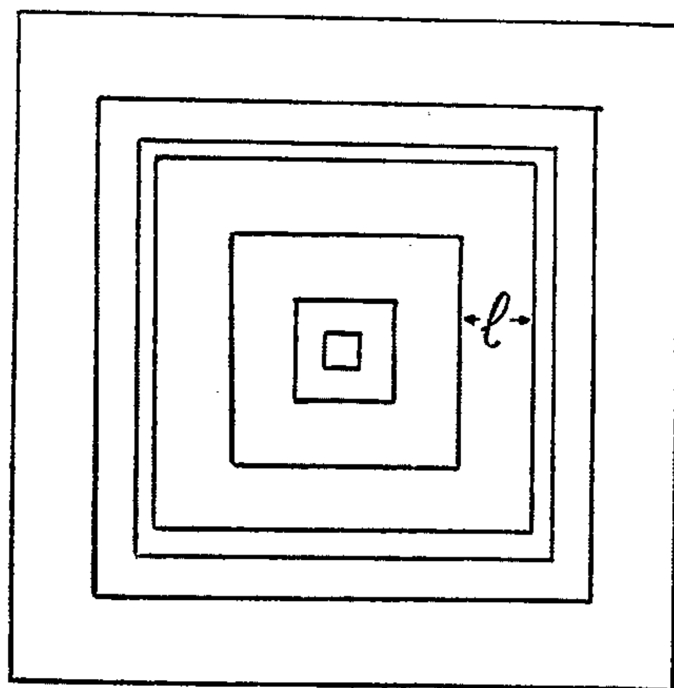


Fig. 3.

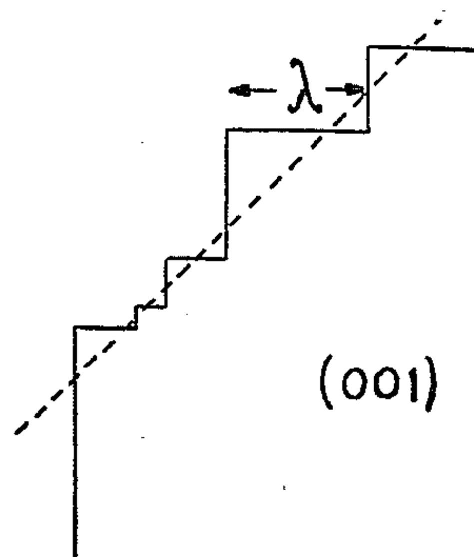


Fig. 2.

En conclusion, les successions de décrochements [100] et [010] contribuent à former une direction globale [110].

La diminution progressive de la largeur des îlots avec persistance de leur hauteur suggère une décroissance par strates formées de paquets de plans structuraux.

GÉOLOGIE. — *Surface structurale et allure tectonique du calcaire de Champigny.* Note de MM. **Jean Goguel** et **Robert Soyer**, présentée par M. Charles Jacob.

Dans une Note précédente [1], l'un de nous a étudié l'allure tectonique du sommet de la Craie dans la région couverte par les Feuilles 48, 49, 65 et 66 de la Carte au 80 000e. En précisant celle du sommet du Calcaire de Champigny, la présente a pour but d'établir les rapports et les différences entre ces deux surfaces séparées par une série sédimentaire pouvant atteindre 130 m. De tous les horizons nummulitiques, le Calcaire de Champigny est seul suffisamment régulier et étendu pour permettre cette comparaison, le Lutétien disparaissant bien en-deça des calcaires ludiens pour lesquels on dispose de 163 cotes dans la région étudiée.

Précisons qu'il s'agit du sommet du calcaire proprement dit, c'est-à-dire du contact avec les marnes supra-gypseuses, celles-ci trop sujettes à variations locales pour être utilisées.

La limite du Ludien calcaire et du Ludien gypseux passe par Jouarre, Lagny, Champigny, Villeneuve-le-Roi, Longjumeau, Châteaufort et s'échappe vers l'Ouest entre Trappes et Coignières. Le Calcaire de Champigny est décapé sur le dôme des Yvelines. Au Sud de cette ligne, le tracé des axes tectoniques a été reconnu comme suit :

Axe de Beynes-Meudon. — Par Champigny : 76; Roissy-en-Brie : 79. Son influence se fait sentir jusqu'à Crécy-en-Brie.

Synclinal de l'Eure. — Suit la limite Gypse-Calcaire jusqu'à Longjumeau : Coignières : 64; Bures : 54; Morsang-sur-Orge : 48; L'Hermitage : 44; Brunoy : 47; Coubert : 70; La Portelle : 73; Coulommiers : 95; ensuite jusqu'au Nord de Rebais : 116.

Axe du Roumois. — Par Marolles : 63; Écharcon : 66; Seine-Port et Vert-Saint-Denis : 69; Crisenoy : 75; Beauvoir : 105; suivi jusqu'au Nord de Gastins : 110.

Synclinal de la Risle. — Par Étampes : 53; la Ferté-Alais : 45; Champcueil : 48; Melun : 52 et 54; Blandy-les-Tours : 67; Mormant : 89; Gastins : 107. Connu à Augers et Sancy-les-Provins : 150; où il creuse une dépression dans le massif anticlinal du Montois qui, sous l'influence de l'axe de Montpothier (relayant l'axe d'Aunay-sur-Iton), amène le toit du calcaire à des cotes élevées : Valence-en-Brie et Échouboulains : 110; Leudon, Maison-Rouge, la Chapelle-Saint-Sulpice : 140; Voulton, Rupéreux et Beauchery : 168 et Monceau-les-Provins, légèrement au Nord : 160. Son tracé n'apparaît pas nettement en raison de la faible densité des cotes dans cette région.

La carte établie à partir des cotes montre ainsi que l'allure des axes concorde rigoureusement avec celle du toit de la Craie; toutefois les tracés se prolongent plus loin vers l'Est dans la couverture tertiaire. De plus, la *comparaison des cartes structurales avec la carte gravimétrique du B. R. G. G. M. fait ressortir*, au premier abord, *une similitude extrêmement frappante dans les grandes lignes.* Un axe positif correspond à l'anticlinal

(1) *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 2164.

de Beynes-Meudon et, comme lui, disparaît à l'Est de Paris. Il sépare deux larges anomalies négatives correspondant à la fosse de Saint-Denis (Synclinal de la Seine) et à la fosse de Juvisy (Synclinal de l'Eure). Mais l'amplitude de ces anomalies, au total une vingtaine de milligals, est beaucoup trop forte pour correspondre directement aux ondulations qui, entre Meudon et Saint-Denis ou Juvisy, n'atteignent que 150 m au sommet de la Craie. Il faudrait, si les ondulations étaient les mêmes dans toute la série sédimentaire, un accroissement de densité de trois entre les niveaux superficiels et les terrains profonds pour rendre compte des anomalies de la gravité, alors que la différence ne peut dépasser 0,6. Il faut donc, ou bien que les ondulations soient beaucoup plus accusées pour des étages antérieurs à la Craie (Jurassique), ou bien que les anomalies tiennent à des variations dans la structure du socle (granites ou synclinaux hercyniens), ces variations pouvant être à l'origine des mouvements verticaux qui ont donné lieu aux ondulations de la Craie et du Tertiaire.

Il n'est donc pas surprenant que le parallélisme entre gravité et structure soit imparfait dans le détail. Notons d'abord un décalage notable entre les axes des anomalies et des structures : l'anomalie lourde de Meudon-Paris s'étale sur le flanc Nord de la structure anticlinale Beynes-Meudon. Le minimum gravimétrique est atteint très au Nord de Saint-Denis, vers le prolongement de l'axe du Bray marqué par une forte augmentation de la gravité vers le Nord-Est, dans une zone où les couches se sont déjà relevées de près de 100 m depuis Saint-Denis et Aulnay-sous-Bois. Inversement, l'anomalie légère de la Brie est légèrement décalée au Sud de la partie la plus profonde de la fosse de Juvisy. Le décalage est trop inégal au Nord et au Sud pour que l'on puisse simplement l'expliquer par l'élargissement que présente toute anomalie gravimétrique par rapport à sa cause profonde : il serait compatible au Sud avec une profondeur des masses perturbatrices de l'ordre de 4 km, mais il semble qu'il faille admettre, au Nord de Paris, la réalité d'une certaine migration des axes.

L'examen des isanomales fait apparaître certaines concordances avec les ondulations structurales mineures, mais sans toujours confirmer nettement les raccordements admis.

A l'Ouest de l'anomalie légère de la Brie, diverses sinuosités des isogames paraissent correspondre aux ondulations structurales ; celles du voisinage de la Ferté-Alais, par exemple, peuvent être attribuées au Synclinal de la Risle. Mais plus à l'Est, ces indications gravimétriques se perdent dans la grande anomalie négative de la Brie, et il n'est plus possible de les suivre.

Vers Provins, une anomalie positive, assez marquée paraît correspondre à l'élargissement indiqué par la carte structurale, de l'axe d'Aunay-sur-Iton ; son bord Sud correspond bien au Synclinal de Nonancourt, suivi par la Seine, mais le prolongement de l'axe de Senonche se trouve dans la même zone d'anomalie négative.

De la comparaison des deux surfaces de référence (Craie et Calcaire de Champigny), il résulte que :

1° le tracé des axes est identique au Sud jusqu'au Synclinal de la Risle;

2° l'allure tectonique du Calcaire de Champigny peut constituer un bon repère pour observer le prolongement oriental des axes, estompés vers l'Est sur le socle crétacé;

3° le rôle des plis, manifestes dans le revêtement au-dessus de la Craie, est faible dans le centre de la région parisienne et leur influence ne se fait pas sentir jusqu'au Ludien;

4° la confirmation du rebroussement des plis vers le Nord-Est, déjà constaté pour le socle crétacé, est apportée par leur tracé au sommet du Calcaire de Champigny. Elle est de haute importance pour le rattachement des plis de l'Ouest avec ceux de l'Est du Bassin de Paris;

5° sous réserve des décalages signalés ci-dessus, la carte gravimétrique fait davantage ressortir les grandes taches positives ou négatives, correspondant aux anticlinaux et aux fosses synclinales principales, que les alignements que l'on s'efforce de reconnaître sur les cartes structurales.

GÉOLOGIE. — *Une phase prémonitoire hercynienne, d'âge dévonien dans les Rehamna nord (Maroc occidental).* Note de M. **Marcel Gigout**, transmise par M. Paul Fallot.

La découverte de conglomérats continentaux d'âge dévonien inférieur ou moyen entre Mechrâ ben Abbou et le cœur des Rehamna, où ces conglomérats se poursuivent métamorphiques et plus puissants, permet de préciser l'âge dévonien d'une phase prémonitoire hercynienne et infirme la possibilité d'une orogenèse calédonienne indépendante.

Le Dévonien inférieur de Mechrâ ben Abbou, localité située au Nord du massif ancien des Rehamña, comporte des schistes marins puissants de plusieurs centaines de mètres, des grès notamment au Nord de Sidi Abdallah, et quelques passées conglomératiques. Le Dévonien moyen est à l'état de calcaires récifaux peu épais. Le Dévonien supérieur est inconnu (1). Dans le haut oued Tarfa, qui est un petit affluent de rive gauche de l'Oum er Rbia, existent des conglomérats plus importants que ceux qui étaient connus jusqu'à présent dans le Dévonien local; j'apprécie leur puissance à une cinquantaine de mètres. Les galets sont généralement gréseux, parfois mêlés de calcaires; leurs formes sont anguleuses avec arêtes émoussées; ils atteignent de grandes dimensions : 50 cm de diamètre par exemple, et ne sont pas calibrés. Le ciment est de schiste rouge.

Ces roches présentent de grandes ressemblances avec les conglomérats dits de Mechrâ ben Abbou, qui sont d'âge carbonifère. Le point distinctif le plus commode est leur ciment schisteux, alors qu'il est argileux dans les conglomérats carbonifères. Ces deux formations ont certainement une origine continentale, dans un pays à relief jeune.

Les conglomérats du haut oued Tarfa sont intercalés dans les schistes

(1) M. Gigout, *Mém. serv. géol. Maroc*, n° 86, 1951, p. 53.

dévoniens; ceux-ci comportent des bancs calcaires fossilifères coblenciens; on trouve des éléments de ces calcaires remaniés dans les conglomérats. C'est aussi l'âge des grès parfois conglomératiques du Nord de Sidi Abdallah. Il y a donc de fortes présomptions pour que les conglomérats datent exactement de la fin du Dévonien inférieur. Mais il n'est pas impossible qu'ils appartiennent au Dévonien moyen dont les calcaires récifaux ne sont pas connus à cet endroit.

Immédiatement au Sud et à l'Est du haut oued Tarfa on entre dans la zone du métamorphisme régional des Rehamna. On voit bien le passage des conglomérats dévoniens à des roches de plus en plus transformées, jusqu'en bordure de la zone des micaschistes ([2]). Corrélativement les conglomérats métamorphiques augmentent de puissance; ils forment notamment des masses importantes au Sud-Ouest de Sidi Abdallah et au Sud-Sud-Ouest des Skhour. Ces régions étaient donc soumises à une érosion continentale intense.

A la lumière de ces faits on peut retracer ainsi l'évolution paléogéographique de la bordure Nord du massif des Rehamna : à la fin du Dévonien inférieur quelques influences continentales apparaissent dans le domaine essentiellement marin de Mechrâ ben Abbou. A la même époque ou au plus tard au Dévonien moyen, les Rehamna émergent et les produits d'érosion d'un relief tourmenté s'accumulent dans des dépressions internes. A Mechrâ ben Abbou la mer du Dévonien moyen est parsemée de récifs, donc peu profonde. Il y a émersion générale au Dévonien supérieur. La mer reviendra deux fois, du Nord, avant les paroxysmes orogéniques hercyniens : au Strunien cantonné dans la région de Mechrâ ben Abbou, et au Viséen supérieur plus étendu sur les Rehamna.

Ainsi dès le Dévonien inférieur ou moyen les Rehamna forment cordillère; la phase orogénique qui a produit leur émersion à cette époque est vraisemblablement celle qui est responsable de la discordance légère du Viséen supérieur sur le Coblencien à la Gada Jenabia, au Nord-Est de Sidi Abdallah ([3]). Ces mouvements tectoniques s'inscrivent exactement dans les lignes de l'orogenèse hercynienne dont dépendent la structure du socle des Rehamna, son métamorphisme régional et sa granitisation. Il est incontestable qu'il ne s'agit pas de mouvements indépendants que l'on pourrait rapprocher de l'orogenèse calédonienne d'Europe septentrionale, comme je l'avais fait sur des données incomplètes ([4]). Ce sont des mouvements prémonitoires hercyniens. Il semble que cette conclusion

---

([2]) M. Gigout, *Loc. cit.*, p. 424. L'étude de ces conglomérats métamorphiques a été reprise et sera prochainement publiée.

([3]) *Ibid.*, p. 217.

([4]) *Loc. cit.*, p. 216.

puisse s'étendre à l'ensemble de la méséta marocaine où l'on cherche vainement un domaine étendu et des lignes directrices propres à une orogenèse calédonienne indépendante.

GÉOLOGIE. — *Sur la présence de Miocène sous le Néocomien des Chouala (Tell oranais, Algérie)*. Note (*) de MM. **Jean Magné**, **Jean Polvêche** et **Jacques Sigal**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Le pays des Chouala (feuille de Guillaumet) est occupé en majeure partie par des marnes sénoniennes. Un anticlinal complexe orienté Sud-Nord fournit une exceptionnelle « boutonnière » longue de plus de 10 km, où l'on peut étudier en détail les terrains sous-jacents.

Une belle faune d'ammonites récoltées sous le Sénonien a permis à M. Dalloni (1) d'y définir tous les étages du Crétacé inférieur. Au cours de recherches en 1949, l'un de nous (2) concluait, étant donné la complexité tectonique, à l'impossibilité d'établir une stratigraphie simple de ces niveaux. En effet, l'épaisse série observée dans la vallée de l'Oued Malah sous le Sénonien donnait du Barrémien, du Tertiaire, du Maestrichtien et du Danien. Des levés récents nous permettent de préciser l'âge des différents terrains rencontrés et d'en étudier les rapports.

Le long du cours supérieur de l'Oued Malah, une coupe Est-Ouest de l'ensemble montre de haut en bas :

7. *Sénonien*. — Au Nord-Est du marabout de Sidi Merzoug, une épaisse série de marnes grises nous a fourni : *Globotruncana stuarti*, *G. arca*, *G. fornicata*, *G. globigerinoides*, des Gumbélines et Allomorphines. Ceci caractérise le Sénonien supérieur.

6. *Trias*. — Une lame de Trias jalonne la limite Sénonien-Néocomien sur plus de 30 km. Son épaisseur varie de quelques décimètres à plusieurs dizaines de mètres. Elle souligne la forme de l'anticlinal.

5. *Néocomien* (Sensu lato). — Sous le Trias, on observe une série de calcaires blanc-cireux contenant des ammonites barrémiennes. Ces calcaires, épais d'une trentaine de mètres au pied du marabout de Sidi Merzoug, sont inclinés légèrement vers le Nord-Est; on observe, dans le détail des bancs, de nombreux replis et même des plis couchés. La microfaune est constituée par des *Planularia*, *Frondicularia*, *Pseudoglandulina*, *Cristellaria ouachensis* et des Cristellaires à pustules non décrites.

(*) Séance du 1er juin 1955.

(1) *Bull. Serv. Carte Géol. Algérie*, Travaux récents, 1924, p. 98.

(2) J. Sigal, *Monographie régionale*, *XIXe Congr. Géol. Intern.*, Alger, 1952, 1re série, n° 26, p. 10.

A la base de ces calcaires, on remarque un niveau lenticulaire de schistes et de quartzites; il n'a pas livré de fossiles.

4. *Miocène inférieur.* — Sous le Barrémien et par endroits en apparente concordance, vient une série de grès roux, qui renferment de petits galets de marnes vertes, et parfois des galets de calcaire jurassique. Si, sur ces grès on trouve des ammonites, latéralement nous y avons récolté des Pectinidés miocènes. Pourtant, un niveau de marnes vertes entre deux bancs de grès renferme une microfaune barrémienne, ce qui souligne la complexité de cette zone. Latéralement, les grès miocènes disparaissent et les calcaires néocomiens reposent directement sur des marnes crétacées.

3. *Crétacé terminal.* — La partie supérieure d'une puissante série de marnes noires-brunâtres a fourni : *Trochammina*, *Haplophragmoides* et *Glomospira gordialis* var. *diffundens*, ce qui permet d'attribuer ces couches au Danien. Un mince niveau de Maestrichtien surmonte ce Crétacé supérieur.

2. *Miocène inférieur.* — Alors que le sommet des marnes brunes, inférieures au Néocomien, a fourni une microfaune crétacée, leur partie inférieure a livré l'association miocène suivante : *Globigerinoides triloba*, *G. sacculifera* var. *irregularis*, *Uvigerina rustica*, *Cibicides floridanus* var. *miocenica*, *Nonion barlaeanum*, *Spiroplectammina carinata*, *Rotalia beccarii*, etc. Enfin, sous les marnes brunes, une épaisse série de marnes verdâtres riches en glauconie s'observe jusqu'au fond de l'oued; leur microfaune est, soit miocène, soit oligocène.

1. *Trias.* — Au fond de l'oued, on observe à nouveau de nombreux pointements triasiques riches en gypse.

Les coupes relevées sur plus de 10 km de long de l'oued, toutes aussi incohérentes, ne diffèrent que dans le détail. D'autres échantillons prélevés latéralement nous ont donné des microfaunes du Cénomanien inférieur : *Rotalipora apenninica*, *Thalmanninella ticinensis*, *Parrella cretacea*, *Spiroplectammina gandolfii*, etc., du Vraconiend'autres, de l'Éocène supérieur : *Hant-kenina alabamensis*, *Globigerina dissimilis*, *Globorotalia centralis*, etc., et de l'Oligocène : *Globigerina venezuelana*, *Vulvulina spinosa*, etc.

Ou bien cette coupe est de structure encore plus compliquée, ou bien il existe des remaniements de faunes, mais nous n'avons pu les déceler en étudiant l'état de conservation des Foraminifères.

Ainsi, dans le Sénonien, une fenêtre jalonnée par un filon du Trias, s'étendant sur près de 10 km, le long de l'Oued Malah, fait apparaître des paquets incohérents de Miocène, d'Oligocène et de Danien situés *sous* ou *dans* le Néocomien. Pour expliquer ces faits, la cartographie impose l'hypothèse de charriages dont l'ampleur doit atteindre au minimum une dizaine de kilomètres. Cette interprétation s'intègre dans l'étude tectonique

de la bordure sud-tellienne récemment parue ([3]) et tient compte des résultats obtenus au sud par des géologues de la S. N. Repal ([4]) et à l'Est par M. Mattauer ([5]).

La présence d'allochtone dans la région des Chouala lève les difficultés auxquelles se heurtait la mise au point de la paléogéographie de cette région.

PALÉONTOLOGIE HUMAINE. — *Découverte de restes néandertaliens en Côte-d'Or.* Note de M. **Joseph Joly**, présentée par M. Louis Fage.

Assez nombreux sont en Côte-d'Or les gisements qui ont donné des outillages lithiques du Paléolithique moyen associés à une faune froide. Mais aucun jusqu'ici n'avait fourni de restes humains.

La découverte récente dans l'un d'eux, celui de Genay, près de Semur, de fragments de crâne et de plusieurs dents à caractères néandertaliens vient compléter heureusement nos connaissances sur ce point.

Le gisement de Genay est connu depuis plus d'un siècle et en 1864, J. J. Collenot ([1]) y reconnaissait des vestiges d'un campement humain avec débris de cuisine et outillage lithique. Il est situé au Nord-Est du village, au pied d'une corniche de calcaires bajociens formant l'entablement d'un plateau qui domine d'environ 150 m la Terre-Plaine de l'Auxois.

Le gîte actuellement reconnu s'étend sur plusieurs dizaines de mètres de longueur, entre cette corniche et d'énormes blocs qui s'en sont détachés pour glisser en contrebas, sur les pentes du talus formé par les marnes argileuses liasiques sous-jacentes. Pour le noter en passant, le glissement a été favorisé par l'existence, à la limite du Bajocien et du Lias, d'une nappe aquifère qui alimente aujourd'hui encore une source perenne. Les plus importants de ces mouvements sont antérieurs à l'occupation, mais il n'a cessé de s'en produire à diverses époques après la formation du gisement.

Dans le secteur où ont été trouvés les restes humains, les dépôts accumulés en arrière de l'écran rocheux montrent la succession suivante :

a. A la base, se rencontre une marne sableuse jaune ou blanchâtre

---

([3]) A. Caire, L. Glangeaud, M. Mattauer et J. Polvêche, *Bull. Soc. Géol. France*, (6), 3, 1953, p. 941.

([4]) Rapports intérieurs de la S. N. Repal (Travaux inédits de MM. M. A. Nicod et J. D. d'Archimbaud).

([5]) *C. R. Somm. Soc. Géol. France*, n° 14, 1953, p. 291-293.

([1]) *Bull. Soc. Sciences historiques et naturelles de Semur*, 1864.

mélangée de restes fossiles appartenant au Bajocien supérieur. Cette première phase correspond à un apport dû à des ruissellements provenant de la surface du plateau où subsistent encore des sédiments de cet âge.

b. Viennent ensuite : d'abord un petit gravier rubéfié, puis des pierrailles de taille variable représentant des éboulis de la corniche bajocienne; les pierrailles surtout sont agglomérées en une sorte de brêche par un ciment calcaire rubéfié lui aussi; c'est là le niveau désigné par les anciens auteurs sous le nom de « Brêche de Genay »; il mesure ici de 10 à 25 cm d'épaisseur.

c. L'horizon suivant est constitué par un limon brun, fin, qui se charge au sommet de graviers d'origine cryoclastique; l'ensemble a de 10 à 30 cm d'épaisseur.

d. Le tout se termine par un horizon formé d'un mélange de terre noire et de cailloux éboulés, dans lequel existent de l'outillage et de la céramique se rapportant au Chalcolithique; son épaisseur est de 5 à 10 cm.

Les vestiges de l'occupation paléolithique ainsi que les restes humains sont au contact des horizons *b* et *c*, partiellement engagés dans le sommet de l'horizon *b*, partiellement enrobés dans le limon brun qui le surmonte.

Les restes humains recueillis comprennent plusieurs fragments d'une boîte crânienne et 24 dents.

Parmi les fragments de la boîte crânienne se trouvent trois portions de la partie antérieure du frontal qui par leur forme témoignent d'un front bas et fuyant et d'un bourrelet susorbitaire très prononcé. La plupart des dents sont entières, quelques-unes sont brisées, mais toutes sont dans un excellent état de conservation; elles indiquent une dentition volumineuse, sans carie, présentant plusieurs traits primitifs.

M. Vallois qui a bien voulu examiner ces pièces m'a confirmé leur attribution à l'homme de Néandertal, mais a été frappé par la forte épaisseur des os.

Aucun de ces débris n'était en connexion. Toutefois, ils étaient localisés sur une aire de moins de 0,5 m² et les dents, notamment, étaient disposées suivant un arc évoquant la forme des maxillaires.

Avec les restes humains nous avons recueilli des ossements d'animaux et des instruments. Les uns et les autres sont identiques à ceux qu'on rencontre dans les autres parties du gisement.

Une étude d'ensemble de la faune de Genay nous a montré qu'elle comportait : *Equus caballus*, *Bos* ou Bison, *Elephas primigenius*, *Cervus elaphus*, *Rangifer tarandus*, *Felis leo spelæa*, *Ursus spelæus*, *Hyæna crocuta spelæa*, *Canis lupus*. Ce sont les espèces froides du Wurmien représentées dans l'ordre d'importance qu'elles avaient pour la chasse. Le cerf élaphe apporte cependant une note plus tempérée. Il existe, en outre, une petite faune encore mal connue.

Sur les os, les traces de décarnisation ne manquent pas. Par ailleurs, certains d'entre eux ont été utilisés comme compresseurs; de nombreux fragments sont carbonisés.

L'outillage lithique de Genay est moustérien avec un faciès assez spécial. Le débitage est quelconque tendant souvent à produire des pièces minces; l'utilisation de la matière première est poussée au maximum. On rencontre toutes sortes d'instruments difficiles à classer. Parmi les formes typiques, les racloirs sont dominants, les pointes rares; il y a quelques denticulés; les gros bifaces manquent mais il existe des pièces minces à retouche bifaciale. La retouche plano-convexe est assez fréquente et l'on observe une certaine recherche de la lame. Une partie au moins de cet ensemble est apparentée techniquement au Moustérien final. Les roches dures, le quartz en particulier, sont très largement utilisées.

Le campement lui-même était probablement installé en plein air, dans un secteur abrité entre des rochers éboulés, à la base d'une corniche bien exposée au midi et à proximité d'une bonne source : c'était en somme un « abri entre-roches ».

En résumé, le gisement de Genay renferme des restes humains du type néandertalien. Ces restes, les premiers trouvés en Côte-d'Or, y sont associés à une faune et à une industrie du Paléolithique moyen.

OCÉANOGRAPHIE. — *Observations biologiques effectuées avec le* Bathyscaphe F. N. R. S. III. Note de MM. **Jean-Marie Pérès** et **Jacques Picard**, présentée par M. Louis Fage.

Les circonstances matérielles et météorologiques n'ont permis jusqu'ici que trois plongées, toutes effectuées sur la face Nord du canyon de Toulon, respectivement à des profondeurs de 130, 380 et 550 m. Les observations biologiques peuvent être classées sous deux rubriques :

A. *Domaine benthique.* — La faune de l'horizon profond de l'étage infralittoral sur substrats meubles (sables et graviers vaseux du large) est conforme à ce que nous avions précédemment décrit [1] et s'arrête au rebord de ce plateau (ici vers 130 m). Le crinoïde *Leptometra phalangium* est réparti assez uniformément sur le fond avec une densité de 15-25 individus au mètre carré. Les bras de ceux-ci sont disposés en éventail perpendiculairement au sens du courant, à l'exception des deux bras les plus latéraux qui retombent vers le substrat.

Entre 130 et 400 m environ se trouve un horizon très pauvre sur les substrats meubles (ici sable gris un peu vaseux); on n'y trouve que

(1) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1252.

quelques espèces d'origine élittorales et assez eurybathiques (par exemple *Holothuria forskali* et *Anapagurus lævis*). Les espèces caractéristiques des substrats meubles du système profond paraissent y faire défaut.

Vers 400-500 m apparaît le peuplement caractéristique des substrats meubles du système profond méditerranéen (*Abra longicallus*, *Dentalium agile*, etc.). Le fond est parsemé de terriers (diamètre 0,4 m, hauteur 0,15 m en moyenne) au niveau desquels il a été impossible d'apercevoir un animal quelconque. Il y a de très nombreux petits trous qui sont sans doute ceux du Crustacé *Callocaris macandreæ*, et des plaques de tubes chitinoïdes très fins, paraissant appartenir à une *Chætopteridæ*. La vase est jaunâtre dans la masse; son oxydation paraît n'être pas actuelle mais ancienne (peut-être contemporaine du dépôt).

B. *Domaine pélagique.* — Au-delà du rebord du plateau continental on observe nettement quatre zones superposées dans le domaine pélagique :

1° La couche superficielle (0-25 m environ) avec surtout du macroplancton, variable suivant la saison. En novembre : Radiolaires coloniaux (*Collozoum*), *Salpa maxima*, œufs de poissons. En mai : larves de Décapodes.

2° La couche intermédiaire, dite de la « neige », ressemblant à un brouillard très dense ou à une neige à flocons très fins. Cette « neige » paraît essentiellement formée de Radiolaires solitaires à grandes épines. Il n'y a pas de macroplancton, sauf quelques Chætognathes. Cette couche intermédiaire de la neige s'étend de 25 à 350 m sur les fonds de 380 m et de 25 à 420 m sur les fonds de 550 m.

3° La couche inférieure s'étendant depuis la limite inférieure de la couche précédente jusqu'à quelques décimètres au-dessus du fond. Dans cette couche, il s'ajoute à la « neige » une communauté pélagique tout à fait curieuse avec la Narcoméduse *Solmissus albescens*, un Doliolide inconnu (*Doliopsis* ?), des Euphausiacés (*Gnathophausia* ?), des chaînes de *Salpa fusiformis*, etc.

4° La couche cristalline du fond. La couche de fond, sur quelques décimètres d'épaisseur, est absolument dépourvue de « neige » et ne montre que quelques très rares gros animaux qui semblent égarés temporairement de la couche immédiatement sus-jacente.

Il y a, au moins, une remarquable coïncidence dans l'existence de cette couche cristalline, presque azoïque, au voisinage du fond et les résultats de J. Brouardel et L. Fage ([2]) montrant une forte diminution de la teneur en oxygène dissous au voisinage immédiat du fond. De plus les grandes crevettes benthiques (*Aristeidæ*) observées dans le benthos profond et qui

([2]) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1605.

sont dans cette couche cristalline effectuent de façon continue des bonds qui les font passer dans la couche sus-jacente, sans aucun doute pour y chercher leur nourriture.

Sur le plateau continental la communauté pélagique de la couche inférieure fait défaut.

Il importe de noter, sans vouloir généraliser en aucune façon, qu'aucune discontinuité biologique n'a été observée vers 300 m de profondeur, niveau où se trouve habituellement la couche diffusante profonde (D. S. L.) décelable par les ondes ultrasonores dans certaines bandes de fréquences.

Les recherches seront poursuivies dès que les conditions matérielles le permettront.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Présence, chez* Armillariella mellea, *d'un système oxydant les phénols en milieu acide.* Note de Mme **Micheline-Jacques Félix** et Mlle **Gilberte Legrand**, présentée par M. Roger Heim.

Les extraits enzymatiques d'*Armillariella mellea* (mycélium et rhizomorphes) oxydent certains phénols, notamment le gaïacol, en milieu acide avec optimum à pH 4,0. L'activité des extraits est nulle au-dessus de pH 7,0. La présence de l'enzyme dépend de l'état de développement de la culture.

Nous avons signalé, dans une Note précédente (1), l'existence d'une crésolase dans les cultures d'Armillaire, la présence de cet enzyme dépendant de la nature du milieu de culture. De nouvelles recherches nous ont permis de montrer que les *jeunes* cultures d'Armillaire contiennent un système enzymatique oxydant, à un pH exceptionnellement bas, les phénols suivants : gaïacol, hydroquinone, pyrocatéchol. Pour étudier le pouvoir oxydant des extraits, nous avons utilisé le gaïacol de préférence aux autres phénols, parce que la tétragaïaco-quinone formée, insoluble dans l'eau, n'est pas toxique pour l'enzyme, a une formule bien déterminée, et ne subit pas de polymérisation oxydative ultérieure (2).

500 mg de tissus (mycélium aérien ou rhizomorphes) sont broyés dans 5 cm³ d'eau bidistillée. Après centrifugation pour éliminer les particules solides on obtient un liquide jaune clair ou incolore, opalescent, dans lequel les oxydases ont été recherchées. Les résultats indiqués se rapportent à des cultures d'Armillaire sur orange, âgées de 9 à 60 jours, avec une abondante formation de rhizomorphes. Cultivé sur ce milieu le champignon ne contient pas de crésolase.

La quantité d'oxygène absorbé est mesurée par la méthode de Warburg.

---

(1) M. Jacques-Félix et G. Legrand, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1404.

(2) G. Bertrand, *Comptes rendus*, 137, 1903, p. 1269.

Les préparations d'Armillaire oxydent, en milieu acide, le gaïacol en rouge, l'hydroquinone en *jaune clair*, le pyrocatéchol en jaune puis brun. Ces trois phénols sont oxydés sensiblement avec la même vitesse (*fig.* 1). Comparativement, l'oxydation du paracrésol est très lente; elle donne naissance à un produit *blanc* et non à la substance orangée obtenue habituellement en présence de crésolase.

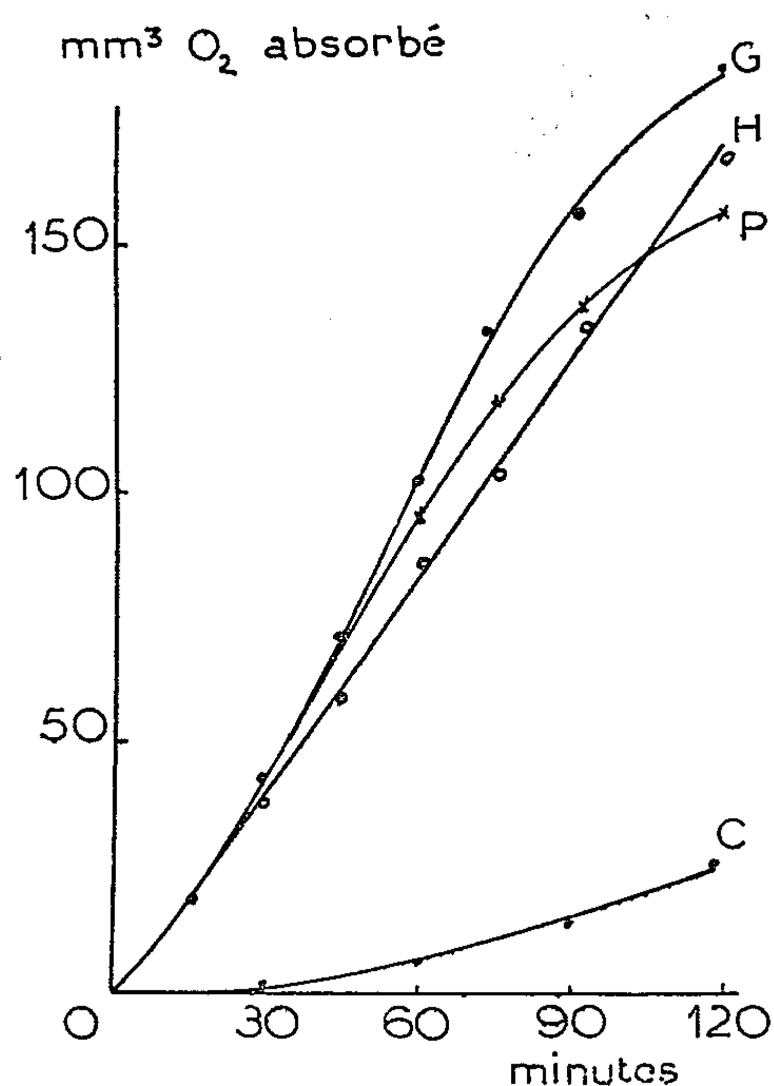


Fig. 1.

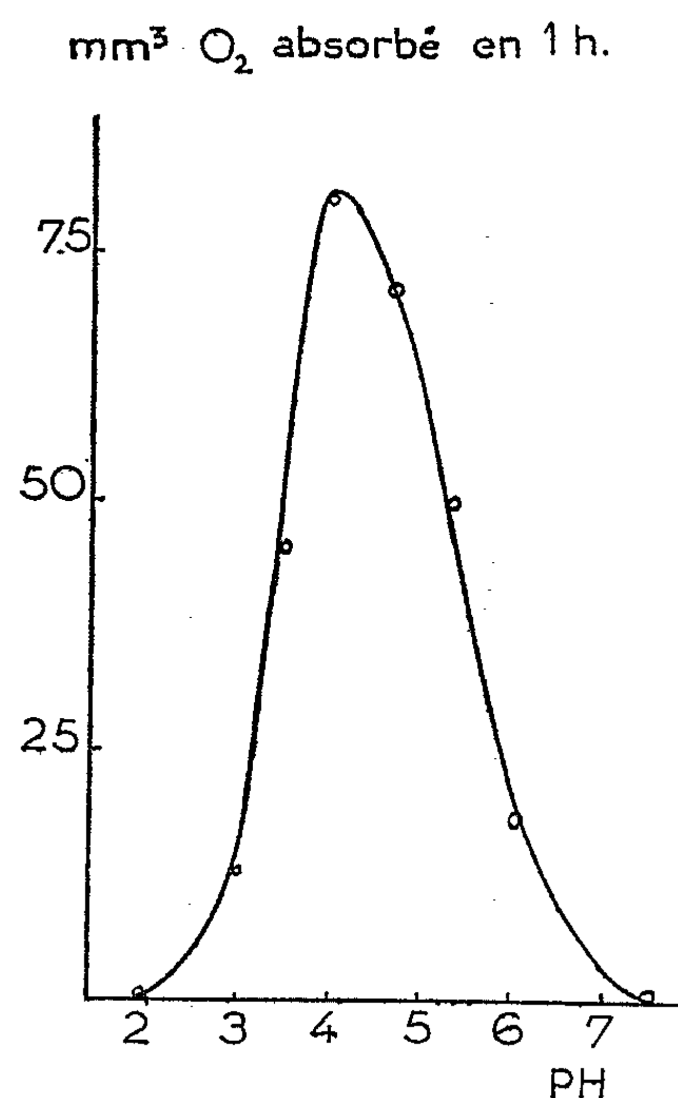


Fig. 2.

Fig. 1. — *Oxydation des phénols par les extraits d'Armillaire.* G = gaïacol, H = hydroquinone, P = pyrocatéchol, C = *p.* crésol. Chaque fiole contient : 2 cm³ tampon Mc Ilvaine; 0,5 cm³ extr. enzym. (Q. O_2 = 120); 0,5 cm³ sol. phénolique M/20; 0,2 cm³ NaOH *N* (godet central) pH = 4,0; $t°$ = 25°.

Fig. 2. — *Variation de la vitesse d'absorption d'oxygène en fonction du pH.* Chaque fiole contient : 2 cm³ tampon Mc Ilvaine de pH variable; 0.5 cm³ extr. enzym. (Q. O_2 = 100); 0,5 cm³ sol. gaïacol M/20; 0,2 cm³ NaOH *N* (godet central) $t°$ = 25°.

La quantité d'oxygène absorbé, déjà appréciable à pH 3,0, devient maximum vers pH 4,0, puis décroît et tombe à zéro au pH 7,4. La courbe de la figure 2 se rapporte au gaïacol, mais on retrouve sensiblement le même pH optimum avec l'hydroquinone et avec le pyrocatéchol.

Le Q.O_2(3) des préparations d'Armillaire a été trouvé, au plus, égal à 130, à pH 4,0, avec le gaïacol comme substrat (c = M/120). Dans des

(3) Le Q.O_2 est le nombre de millimètres cubes d'O_2 absorbé par heure et par milligramme de poids sec calculé d'après la vitesse initiale d'absorption d'oxygène.

conditions identiques, mais à pH 7,2, les préparations du champignon de couche ont un $Q.O_2$ voisin de 450.

L'activité enzymatique dépend de l'âge de la culture. Elle est maximum chez les cultures très jeunes (10 à 13 jours) puis décroît et disparaît totalement vers le 40e jour ou plus tôt si le développement a été rapide, alors que les cultures sont encore très vigoureuses et ne présentent du point de vue morphologique aucune modification ni aucune altération.

D'après la nature des phénols oxydés, l'enzyme s'apparente à la laccase; mais celle-ci ayant un pH optimum voisin de 6,7 se montre encore très active à pH 7,4 alors qu'à ce pH l'enzyme d'Armillaire est totalement inactif.

La formation du précipité blanc par oxydation du paracrésol rappelle les propriétés d'une peroxydase ([4]) accompagnée d'un peroxyde, l'oxygène absorbé servant à régénérer le peroxyde. Un tel système n'est pas rare chez les végétaux supérieurs ([5]) mais il ne fonctionne pas à pH 4,0. D'autre part les réactions colorimétriques de la peroxydase sont négatives et la présence de catalase ne modifie pas l'absorption d'oxygène due à l'oxydation du gaïacol. Il semble difficile d'admettre dans ces conditions l'existence d'une peroxydase classique. La purification des extraits nous permettra vraisemblablement de préciser si les propriétés oxydantes de l'extrait d'Armillaire sont dues à un enzyme du type laccase ou s'il s'agit d'un système complexe.

ENDOCRINOLOGIE. — *Troubles du développement post-natal du Rat après administration de cortisone à la mère gestante ou allaitante.* Note de Mme LUCETTE MERCIER-PAROT, présentée par M. Robert Courrier.

L'administration de cortisone à la Ratte gestante inhibe le développement post-natal. Le même traitement fait après la mise bas à la Ratte allaitante s'avère également très nocif pour le développement des jeunes rats. La majorité des petits meurt entre le 12e et le 15e jour. Au 10e jour la différence de poids par rapport aux témoins est de l'ordre de 60 %. Sur 50 rats, 5 survivent jusqu'au 30e jour.

Dans une précédente Note ([1]), nous avons montré que l'administration de cortisone perturbe la gestation et la mise bas de la Ratte. Les nouveau-nés, d'aspect sensiblement normal et dont le poids est à peine inférieur à celui des témoins : — 10 %, s'avèrent d'une extrême fragilité. La majorité meurt au cours des deux premiers jours; le développement des rares survivants est considérablement retardé ou complètement inhibé.

En vue de déceler les causes possibles de la disproportion entre le dévelop-

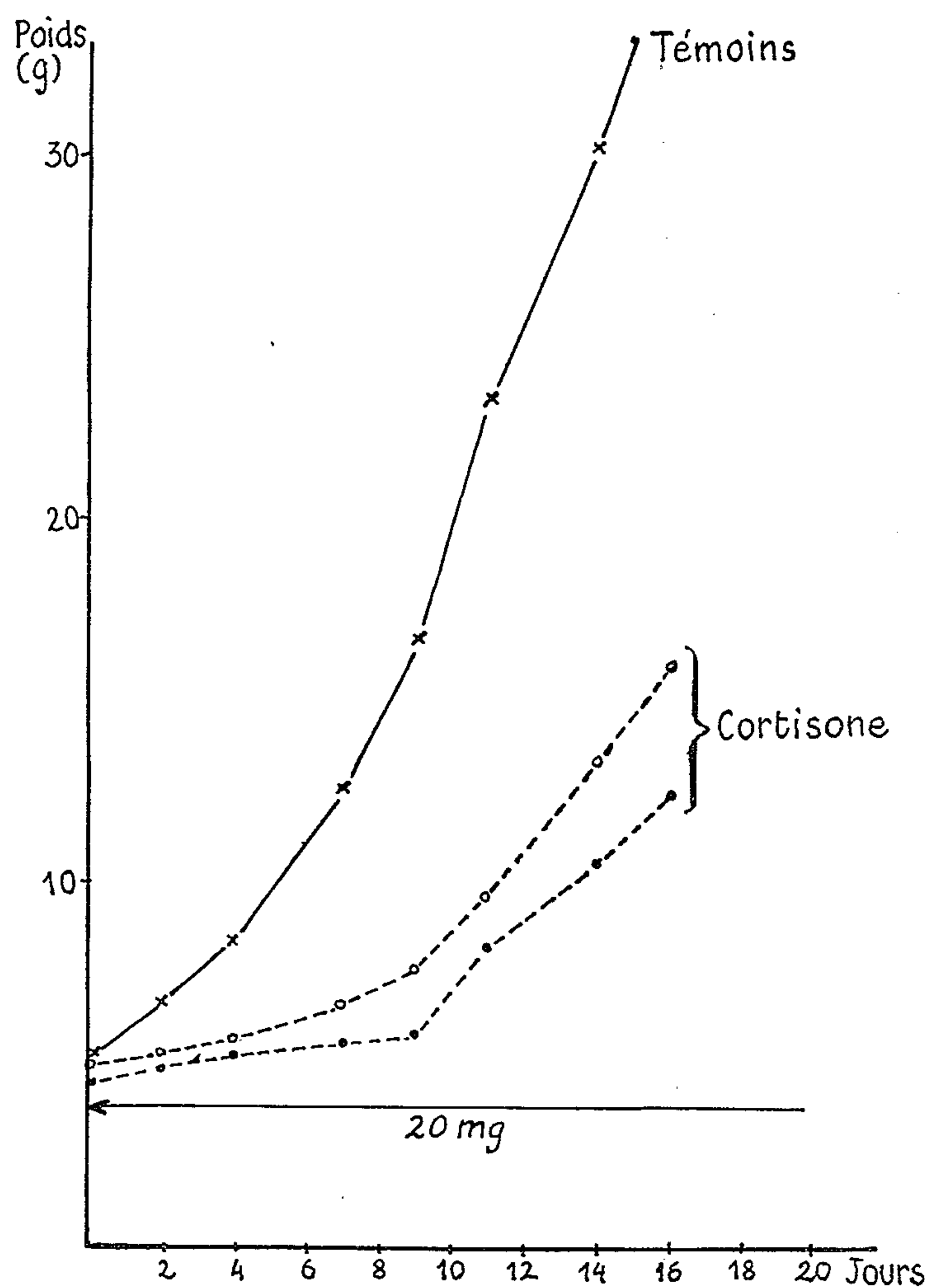
---

([4]) W. W. WESTERFELD et C. LOWE, *J. Biol. Chem.*, 145, 1942, p. 463.

([5]) R. H. KENTEN et P. G. MANN, *Biochem. J.*, 50, 1951, p. 360.

([1]) H. TUCHMANN-DUPLESSIS et L. MERCIER-PAROT, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1689.

pement embryonnaire relativement normal et l'inhibition du développement post-natal, nous avons fait deux ordres d'expériences : échanges des nouveau-nés entre mères traitées par la cortisone et mères témoins et traitement par la cortisone de mères témoins à partir de la mise bas.



Nous serons brève actuellement sur la première série d'expériences, n'ayant encore réussi sur 10 tentatives qu'un seul échange de nouveau-nés. Le résultat a paru cependant démonstratif, les nouveau-nés d'une mère traitée par la cortisone et élevés par une mère témoin se développèrent après un retard initial de quelques jours presque normalement.

Par contre, les descendants de la mère témoin allaités par la Ratte ayant reçu de la cortisone pendant le gestation ont une croissance ralentie et présentent une alopécie dorsale ainsi qu'un retard marqué du développement sexuel. Bien que dans les deux cas l'estomac des nouveau-nés contienne des

quantités, semble-t-il, normales, de lait, le résultat de l'échange de mères paraît indiquer que la cortisone exerce une action défavorable sur la lactation.

Les résultats obtenus, à six mois d'intervalle, sur deux lots d'animaux le prouvent. Les Rattes du premier lot ont reçu 20 mg de cortisone pendant les cinq jours qui suivent la mise bas et 10 mg ensuite, celles du second lot ont reçu 20 mg de cortisone pendant les 15 jours qui suivent la mise bas. Le traitement cortisonique de la mère allaitante retarde considérablement le développement somatique des nouveau-nés et augmente leur mortalité. Les courbes de croissance de ces jeunes rats présentent comme le montre notre graphique deux caractéristiques. Pendant une première phase de quatre à six jours le retard de croissance par rapport aux témoins est faible, de l'ordre de 15 à 20 %. A partir du 6e jour l'inhibition du développement s'accentue et au 10e jour la différence de poids par rapport aux témoins est de 50 à 60 %. La majorité meurt entre le 12e et le 15e jour. Au cours des jours suivants les animaux dépérissent et revètent un aspect malingre, leur pelage est terne, peu fourni, et beaucoup présentent une exophtalmie plus ou moins accentuée. Sur 50 nouveau-nés 5 atteignent l'âge de 30 jours et deux seulement ont survécu pendant deux mois. Bien que ces deux rats aient au cours du deuxième mois partiellement rattrapé leur retard de développement somatique, les organes génitaux ont conservé un aspect infantile.

Ainsi la cortisone exerce aussi une action très nocive pour la croissance des jeunes rats lorsqu'elle est administrée pendant la lactation.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Sur la régénération de l'*Actinia equina *L.* Note de M. **Marcel Abeloos**, présentée par M. Maurice Caullery.

1° Tout fragment d'*Actinia equina* contenant une portion de la colonne et du disque oral, mais dépourvu de pied et de pharynx, se referme et peut être conservé en vie plusieurs semaines, mais ne forme jamais de bouche, n'acquiert pas, par conséquent, la turgescence indispensable à toute morphogenèse et ne régénère aucun organe.

2° Un fragment contenant une portion de colonne et de disque oral et au moins un fragment de pharynx avec la bouche, mais dépourvu de pied, peut récupérer sa turgescence après fermeture à son extrémité aborale. Il est capable de régénérer des tentacules sectionnés, mais ne reforme jamais de pied. Le défaut de régénération paraît lié à une incapacité des tissus de la colonne à se transformer en paroi pédieuse.

3° Un fragment d'Actinie contenant une portion de colonne et une portion contiguë du pied, sans pharynx, est capable d'acquérir une bouche et de régénérer complètement. Les tentacules nouveaux se forment aux

dépens de la paroi de la colonne. Par contre, on n'observe jamais de transformation de la colonne en pied.

La régénération implique l'autorégulation d'un système d'intégration s'étendant, dans chaque méridien, du pôle aboral (centre du disque pédieux) au pôle oral (ouverture du pharynx dans la cavité gastrique) et englobant le pied, la colonne, le sphincter musculaire, la région tentaculaire, le disque oral, le pharynx. La présence dans le fragment d'une portion suffisamment étendue du pied est indispensable à la formation de la bouche et à la reconstitution complète du système; mais la présence du pôle aboral lui-même n'est pas nécessaire.

4° Un fragment de la paroi du disque pédieux, avec les bases des cloisons qu'il est impossible d'en séparer, se referme et régénère un individu complet. Cette régénération peut être obtenue dans des fragments de pied privés de leur région centrale et ne représentant qu'une faible fraction du pied de l'individu primitif. Elle comporte une transformation histologique de la paroi pédieuse en parois columnaire et tentaculaire, notamment l'acquisition de spirocystes. La régénération débute par la formation de la bouche; les tentacules apparaissent ensuite et la transformation en colonne est plus tardive.

Lorsqu'un fragment de la base du pharynx est laissé en relation avec le pied, le bord sectionné du pied se soude au bord de section du pharynx et celui-ci est incorporé à l'individu régénéré.

5° Lorsqu'à une sole pédieuse isolée on laisse attaché, dans un secteur, un fragment de colonne, les parois columnaire et pédieuse participent, chacune dans leur secteur, à la régénération; mais l'apparition des tentacules est plus précoce dans le secteur columnaire : les secteurs de l'individu sont indépendants les uns des autres dans leur régulation en direction méridienne.

En conclusion, le rôle particulier joué par le pied dans la régénération longitudinale peut être conçu de la façon suivante :

a. La paroi pédieuse possède des *compétences histogénétiques* totales. Elle est capable d'engendrer les autres types de paroi. La colonne, par contre, peut fournir des tentacules, mais ne peut se transformer en pied. Il existe une séquence irréversible de transformation des compétences histogénétiques des parois, coïncidant avec la polarité méridienne.

b. Ces transformations histologiques sont, comme les processus de croissance différentielle modelant la forme, sous la dépendance d'un *système autorégulateur d'intégration méridienne*, qui distribue, dans chaque méridien, divers modes d'activité métabolique entre le pôle oral, le pôle aboral et les niveaux intermédiaires. Ainsi, la transformation de pied en colonne ne se produit que si la paroi columnaire manque totalement dans le méridien.

Le système morphogénétique d'intégration présent dans chaque méridien englobe des régions ayant des compétences histogénétiques différentes; mais sa régulation ne peut être complète qu'en présence d'une portion de la région pédieuse à compétences totales. Cette régulation, cependant, débute par la bouche et progresse en direction aborale et l'on serait tenté d'attribuer à l'extrémité orale un rôle organisateur prédominant. En réalité, au concept d'extrémité « dominante », jouant un rôle organisateur dans un sens unique privilégié, doit être substituée la notion d'une solidarité réciproque entre toutes les parties du système morphogénétique.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Identification de l'acide α-céto-isocaproïque dans le sang humain.* Note de MM. **Gérard Biserte, Roger Osteux** et **Bernard Dassonville**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Identification de l'acide α-céto-isocaproïque dans le sang humain par chromatographie de la 2.4-dinitrophénylhydrazone et caractérisation chromatographique de la leucine après isolement et réduction de l'hydrazone.

Au cours de l'utilisation de la méthode de dosage chromatographique des 2.4-dinitrophénylhydrazones de l'acide pyruvique et de l'acide α-céto-glutarique dans les milieux biologiques (sang, urine, etc.), nous avons été amenés à identifier une nouvelle hydrazone d'acide cétonique.

Lorsqu'on traite par la 2.4-dinitrophénylhydrazine des défécats tungstiques de sérum et que l'on extrait à l'éther les 2.4-dinitrophénylhydrazones formées à partir des acides cétoniques, la chromatographie de partage sur papier avec les solvants butanol-éthanol-eau (60 : 15 : 75) ou alcool isoamylique-éthanol-eau (75 : 15 : 60) permet de déceler, dans l'ordre de mobilité croissante, l'hydrazone de l'acide α-cétoglutarique, les deux hydrazones isomères de l'acide pyruvique, deux taches inconnues (taches I et II, R_F : 0,70 et 0,80 dans le solvant butanol, 0,53 et 0,68 dans le solvant alcool isoamylique) et l'hydrazone de l'acétone (préexistante ou provenant de la décarboxylation de l'acide acétylacétique pendant l'opération) (*figure*).

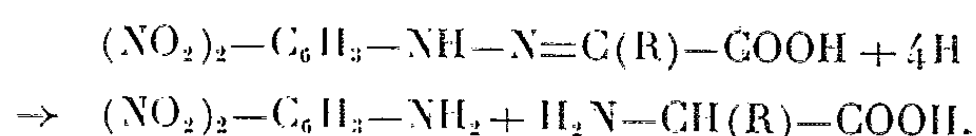
Nous avons essayer d'identifier les deux taches I et II, qui apparaissent avec une intensité variable dans les sangs normaux ou pathologiques et que El Hawary et Thompson [1], ainsi que Turnock [2], avaient également trouvées sur leurs chromatogrammes. Turnock pensait d'ailleurs qu'il s'agissait de la 2.4-dinitrophénylhydrazone de l'acide phénylpyruvique, dont les R_F sont comparables à ceux des taches inconnues.

---

(1) *Biochem. J.*, 53, 1953, p. 340.

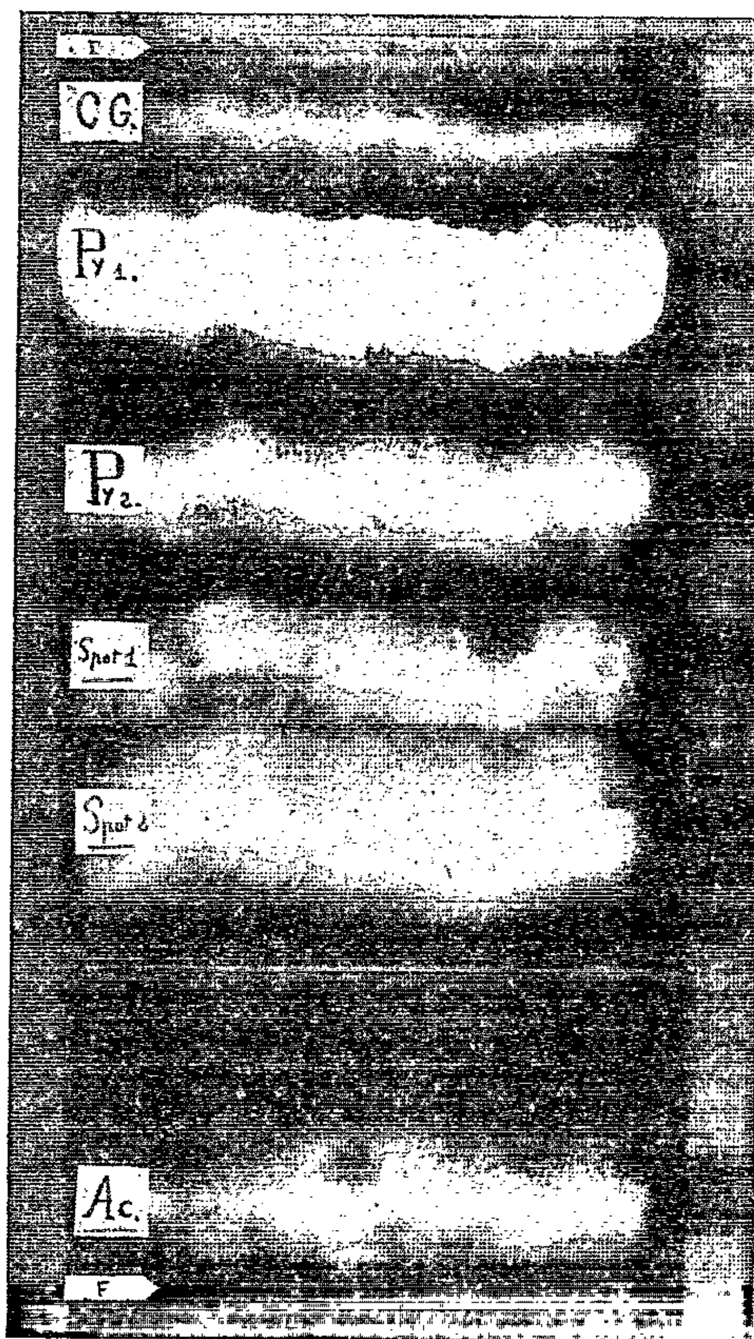
(2) *Nature* (*Lond.*), 172, 1953, p. 355.

Nous avons isolé les hydrazones par chromatographie de partage séparative sur papier et nous les avons réduites pour les transformer en acides aminés [*cf.* Towers et coll. ([3])], selon la réaction



$$(NO_2)_2-C_6H_3-NH-N{=}C(R)-COOH+4H$$
$$\rightarrow (NO_2)_2-C_6H_3-NH_2+H_2N-CH(R)-COOH.$$

La réduction par l'hydrogène naissant en solution alcoolique (courant d'acide chlorhydrique gazeux en présence de poudre d'étain) ne nous a pas donné de résultats démonstratifs. L'élimination de l'étain par l'hydrogène



sulfuré, l'hydrolyse de l'ester éthylique de l'acide aminé formé au cours de la réduction, l'élimination du sodium sur une résine à échange d'ions compliquent le mode opératoire. Toutefois, les chromatogrammes obtenus montrent la présence de leucine.

Au contraire, l'hydrogénation catalytique par l'hydrogène sous pression en présence d'oxyde de platine nous a permis d'obtenir de façon constante, à

([3]) *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 2392.

partir de la tache I, de la leucine : le cétoacide correspondant existant dans le sang est donc l'acide α-cétoisocaproïque. Avec la tache II, nous n'avons pas obtenu de leucine après réduction. Néanmoins, il est possible que cette tache soit constituée par un isomère de l'hydrazone de l'acide α-cétoisocaproïque (stéréoisomérie *cis-trans* créée par l'existence de la double liaison ?), car, en éluant uniquement la tache I et en chromatographiant l'éluat, on retrouve de nouveau les deux taches primitivement observées.

Pour vérifier ces constatations, nous avons préparé l'acide α-cétoisocaproïque par désamination oxydative de la L-leucine par une préparation purifiée de L-acidaminodéshydrogénase du foie de Dindon. La 2.4-dinitrophénylhydrazone correspondante, chromatographiée directement sur papier donne, dans le système solvant butanol-éthanol-eau, deux taches dont les R_F sont identiques à ceux des taches I et II, et dans le système solvant alcool isoamylique-éthanol-eau, une seule tache de R_F 0,68 qui correspond donc à la tache II du sérum. Mais, si l'on soumet préalablement l'hydrazone de l'acide α-cétoisocaproïque aux extractions mises en œuvre pour l'isolement des hydrazones des acides cétoniques du sérum, on obtient également dans le solvant isoamylique deux taches, qui traduisent donc bien l'existence de deux isomères et dont les R_F sont ici encore tout à fait comparables à ceux des taches I et II.

L'acide α-cétoisocaproïque est donc l'un des trois acides α-cétoniques constamment présents en quantité appréciable dans le sérum sanguin de l'Homme.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la structure chimique de l' « alcool ascarylique ».*

Note de M[mes] **Judith Polonsky, Claudine Fouquey, Geneviève Ferreol** et M. **Edgar Lederer**, présentée par M. Jacques Duclaux.

L' « alcool ascarylique », substance insaponifiable de l'œuf de *Parascaris equorum*, est un mélange de trois alcools : alcools ascaryliques A : F 79-80°, $C_{33}H_{66}O_4$; B : F 83-84°, $C_{36}H_{72}O_5$; C : F 93-95°, $C_{37}H_{74}O_7$; ces trois corps sont hydrolysés en milieu acide en une partie hydrosoluble réductrice et une partie liposoluble constituée par des alcools gras supérieurs.

L'*alcool ascarylique*, F 83°, est une substance insaponifiable localisée dans la membrane vitelline de l'œuf de diverses espèces d'*Ascaris* [E. Fauré-Frémiet (1), F. Flury (2)]. F. N. Schulz et M. Becker (3) ont attribué à l'alcool ascarylique la formule brute $C_{33}H_{68}O_4$ et ont montré qu'il est saturé et contient deux hydroxyles acylables; les deux autres atomes d'oxygène feraient partie de fonctions éthérées et l'alcool ascarylique contiendrait une molécule de glycérol

(1) *C. R. Soc. Biol.*, **74**, 1913, p. 1183; *Arch. anat. microscop.*, **15**, 1913, p. 435; *J. Physiol. Pathol. Gén.*, **15**, 1913, p. 509; **16**, 1915, p. 808.

(2) *Arch. exper. Pathol. Pharmakol.*, **67**, 1912, p. 275.

(3) *Biochem. Z.*, **265**, 1933, p. 253.

(formation d'une substance à odeur d'acroléine par chauffage). D'après R. W. Timm ([4]), l'alcool ascarylique n'est rien d'autre que le palmitate de myricyle. Récemment D. Fairbairn ([5]) a proposé pour l'alcool ascarylique la formule hypothétique $CH_3(CH_2)_{28}—CH_2O—CH_2—CHOH—CH_2OH.H_2O$.

Ce travail nous a incités à publier les premiers résultats d'une étude de la structure chimique de l'alcool ascarylique.

La chromatographie sur alumine, d'un échantillon d'alcool ascarylique F 78-83° ([6]) préparé par M. Fauré-Frémiet à partir de *Parascaris equorum* ([7]) a montré qu'il s'agit d'un *mélange* d'au moins trois corps de structure voisine. Ces trois substances sont insaponifiables en milieu alcalin mais sont hydrolysés en milieu acide en une *partie hydrosoluble réduisant la liqueur de Fehling* et une *partie liposoluble neutre*. Nous les appelons, suivant l'ordre d'élution, alcools ascaryliques A, B et C (resp. 5, 84 et 11 % de l'alcool brut) :

Alcool ascarylique A : F 79-80°, $[\alpha]_J - 55°[c = 0{,}582$ ([8])], $C_{33}H_{66}O_4$ ([9]) (calculé %, C 75,22, H 12,63; trouvé %, C 75,50, H 12, 48).

Ce corps pourrait être identique à l'alcool ascarylique de Schulz et Becker ([3]); il donne après hydrolyse acide un alcool F 73° dont les analyses concordent avec la formule $C_{28}H_{58}O$ (calculé %, C 81,87, H 14,23; trouvé %, C 82,15, 82,26, H 14,42, 14,26.

Alcool ascarylique B : F 83-84°, $[\alpha]_J - 49°[c = 0{,}684$ ([8])], $C_{36}H_{72}O_6$ (calculé %, C 73,92, H 12,41; trouvé %, C 73,74, 73,60, H 12,68, 12,52).

Le dosage de Kuhn-Roth montre la présence de deux groupements $-C-CH_3$. L'alcool ascarylique B est saturé envers le tétranitrométhane et n'a pas d'absorption ultraviolette. Son spectre infrarouge montre une forte bande —OH à 3,0 μ et l'absence de bandes CO. Les bandes dans la région 8,5 à 10,5 μ notamment celle à 8,79 μ pourraient correspondre à la présence d'une liaison —C—O—C—. L'alcool ascarylique B ne contient pas de méthoxyle; il est récupéré inchangé après traitement par $LiAlH_4$ dans l'éther.

L'acétylation de l'alcool ascarylique B par l'anhydride acétique dans la pyridine conduit à une substance F 48-49° dont l'analyse concorde avec la formule d'un *diacétate* $C_{40}H_{76}O_7$ (calculé %, C 71,81; H 11,45; trouvé %, C 71,82, 71,55; H 11,27; 11,22). Le spectre infrarouge du diacétate montre une très faible bande à 2,90 μ qui pourrait être due à un hydroxyle. L'alcool ascarylique n'est pas oxydé par le tétracétate de plomb, ce qui indique l'absence d'un groupement glycol-1.2.

([4]) *Science*, 112, 1950, p. 167.

([5]) *Canad. J. Biochem. Physiol.*, 33, 1955, p. 31.

([6]) Tous les points de fusion de ce travail, pris sous le microscope avec l'appareil de Kofler, sont corrigés.

([7]) Ainsi que d'un échantillon que nous avons préparé nous-mêmes.

([8]) Dans le chloroforme contenant 20 % de pyridine.

([9]) Pour toutes les formules de la présente Note il subsiste une marge d'erreur de $\pm CH_2$.

Le chauffage de l'alcool ascarylique B par le méthanol contenant 4,5 % HCl 4 N le scinde en une *partie hydrosoluble réduisant la liqueur de Fehling et une partie liposoluble*.

Après purification chromatographique de cette dernière sur alumine, nous l'avons obtenue sous forme de cristaux incolores, F 94°; les analyses élémentaires concordent avec la formule $C_{31}H_{64}O_2$ (calculé %, C 79,41; H 13,76; trouvé %, C 79,21, 79,16, 79,11; H 13,69, 13,52, 13,79). Le spectre infrarouge de cette substance montre une forte bande —OH et l'absence de bandes CO. Le dosage de $—C—CH_3$ d'après Kuhn-Roth montre que la substance F 94° contient deux groupements $—C—CH_3$.

L'acétylation du composé F 94° donne une substance F 52-53°, dont les analyses élémentaires concordent avec la formule d'un *diacétate* $C_{35}H_{68}O_4$ (calculé %, C 76,03, H 12,40; trouvé %, C 76,25, 76,17, 76,45; H 12,62, 12,52, 12,58); le spectre infrarouge de cette substance ne contient plus de bandes — OH. La substance F 94° est ainsi caractérisée comme un *diol*. Elle résiste à l'oxydation par le tétraacétate de plomb, ce qui indique l'absence de groupements glycol 1,2. Nous montrerons dans la prochaine communication que ce diol est dérivé du hentriacontane normal.

Alcool ascarylique C : F 95-96° $[\alpha]_D - 77,5°$ [$c = 0,916$ ([8])], $C_{37}H_{74}O_7$ (calculé %, C 70,43, H 11,82; trouvé %, C 70,70, 70,47, H 11,68, 11,82); la partie liposoluble obtenue par scission est identique au diol F 94° que fournit l'alcool ascarylique B.

Esters naturels des alcools ascaryliques. — L'étude de la substance F 45° isolée par E. Fauré-Frémiet ([4]) de la membrane vitelline de l'œuf de *Parascaris equorum* et qui donne par saponification l'alcool ascarylique brut, montre qu'il s'agit d'un mélange d'acétates et de propionates des alcools ascaryliques A, B et C.

Nous poursuivons l'étude de la structure des alcools ascaryliques.

MICROBIOLOGIE. — *Sur les propriétés inhibitrices du sérum sanguin vis-à-vis des ferments fibrinolytiques d'origine bactérienne.* Note de MM. **Rémy Richou**, **Raoul Kourilsky** et **Jean Leroux**, présentée par M. Gaston Ramon.

Dans une Communication antérieure ([1]) nous avons montré que les sérums sanguins d'origine humaine ou animale se montrent capables d'inhiber la gélatinolysine présente dans les filtrats de culture de certains germes, cette propriété antidiastasique étant indépendante de la présence d'un antiferment et différente de l'immunité antidiastasique.

([1]) R. Richou, R. Kourilsky et Mme R. Richou, *C. R. Soc. Biol.*, 148, 1954, p. 828.

Au cours de nouveaux essais, nous avons recherché la présence dans un certain nombre de sérums humains, de sérums de lapin, de chien, de bovin et de chevaux d'un principe antidiastasique analogue pouvant s'opposer, dans les mêmes conditions, à l'action fibrinolytique des filtrats de culture du *B. subtilis*, du *Proteus* et de *P. æruginosa*.

La technique ([2]) utilisée consiste à ajouter, dans des tubes contenant 1 cm³ d'une suspension de fibrine, d'abord des quantités variables du sérum à titrer, puis, après une heure de contact à 45°, cinq unités fibrinolytiques, représentées par une quantité de filtrat préalablement déterminée.

Le tableau ci-dessous rend compte de certains des résultats obtenus.

Sérums utilisés.	Quantité de sérum (en cm³) capable de neutraliser cinq unités fibrinolytiques dans les filtrats de					
	P. æruginosa.		*B. subtilis.*		*Proteus.*	
Humain n° 1.....	+1/30	−1/10	+1/50	−1/30	+1/50	−1/30
» 2.....	+1/50	−1/30	+1/100	−1/50	+1/50	−1/30
» 3.....	+1/50	−1/30	+1/50	−1/30	+1/50	−1/30
De lapin n° 1.....	+1/10	−1/3	+1/10	−1/3	+1/10	−1/3
» 2.....	1/3		+1/10	−1/3	+1/10	−1/3
» 3.....	+1/10	−1/3	+1/30	−1/10	+1/10	−1/3
De chien n° 1.....	+1/10	−1/3	+1/30	−1/10	+1/30	−1/10
» 2.....	+1/10	−1/3	+1/10	−1/3	+1/10	−1/3
» 3.....	+1/10	−1/3	+1/30	−1/10	+1/10	−1/3
De bovin n° 1.....	+1/30	−1/10	+1/100	−1/50	+1/30	−1/10
» 2.....	+1/30	−1/10	+1/100	−1/50	+1/30	−1/10
» 3.....	+1/30	−1/10	+1/100	−1/50	+1/30	−1/10
De cheval n° 1....	+1/100	−1/50	+1/100	−1/50	+1/150	−1/100
» 2....	+1/50	−1/30	+1/30	−1/10	+1/50	−1/30
» 3....	+1/100	−1/50	+1/300	−1/100	+1/300	−1/100

On constate, à l'examen de ce tableau, que tous les sérums examinés, qu'il s'agisse de sérums humains, de sérums de lapin, de chien, de bovin ou de cheval, empêchent l'action fibrinolytique des filtrats de culture de *P. æruginosa*, de *B. subtilis* et de *Proteus*. Il suffit d'un volume de sérum compris entre 1/300 et 1/3 cm³ pour inhiber une quantité de filtrat renfermant 5 unités fibrinolytiques. Ce sont, en général, les sérums de bovin et de cheval qui font preuve de l'activité antidiastasique la plus marquée.

([2]) Pour les détails de cette technique, consulter R. Richou et R. Kourilsky, *Revue d'Immunologie*, 18, 1954, p. 140-179.

Ce pouvoir antifibrinolytique n'est pas dû à la présence d'un antiferment spécifique, il relève, comme le pouvoir antigélatinolytique que l'on peut mettre en évidence dans les mêmes sérums, d'un principe inné, constituant normal des sérums, dont la présence n'est pas subordonnée à l'intervention d'un antigène.

Dès 1944, et dans la suite, G. Ramon attirait l'attention sur la présence dans les sérums d'un tel principe qu'il dénommait « principe antizymique » et qui est différent de l'anticorps ou antiferment spécifique ([3]).

Ces constatations présentent un intérêt pratique puisqu'elles montrent que, *in vivo*, les diastases fibrinolytiques, de même que les diastases gélatinolytiques, élaborées par certains germes, peuvent perdre, tout au moins en partie, leur activité dans les foyers inflammatoires, par exemple, ou lors de leur utilisation en thérapeutique humaine ou animale.

IMMUNOLOGIE. — *Sur le pouvoir antigène des tissus en cours de cytopoïèse. Rôle des produits de désintégration cellulaire*. Note de M. **Jean Jacquet** et Mme **Lottie Steeg**, présentée par M. Gaston Ramon.

Nous avons montré antérieurement ([1]) que l'organisme de l'homme et des animaux pouvait réagir à certaines poussées cellulaires, suffisamment importantes, en formant des anticorps décelables par une réaction sérologique utilisant comme antigènes, des tissus où les mitoses sont abondantes. Il nous a semblé intéressant d'essayer de préciser le processus intime de cette action.

Nous avons pris 30 cobayes de poids identique, et qui ne possédaient pas, dans leur sang, d'anticorps de cytopoïèse. Nous avons enlevé à chacun un carré de peau de 4 cm^2, ce qui doit, lors de la cicatrisation, amener l'apparition des sensibilisatrices.

Six cobayes furent conservés comme témoins sans intervention. Nous avons badigeonné les plaies de six autres cobayes avec une culture fraîche de colibacille, celles du troisième lot avec du staphylocoque doré. Le quatrième groupe reçut, en profondeur, du bacille de Welch. Enfin, nous avons ralenti la cicatrisation de la cinquième série par simple arrachage des croûtes superficielles qui se forment.

Premier lot. — Dès le 2e jour, les plaies sont sèches et saines. La cicatrisation est assez régulière pour être terminée le 17e jour.

([3]) G. Ramon, *Comptes rendus*, 128, 1944, p. 895.

([1]) J. Jacquet et Mme L. Steeg, *Comptes rendus*, 230, 1954, p. 626 et 650.

Deuxième lot. — Au début, il se produit une forte inflammation périphérique des plaies; la croûte se soulève. Le 8e jour, leur rétrécissement commence; puis un creux apparaît pendant quatre à six jours. La réparation est, ensuite, rapide et le 17e jour, presque normale.

Troisième lot. — Pendant les huit premiers jours, aucune cicatrisation; apparition de petits abcès et suppuration; anorexie et prostration des animaux. La cicatrisation est, ensuite, assez régulière mais nettement ralentie.

Quatrième lot. — Les blessures montrent une cicatrisation très ralentie, mais progressive; au 17e jour, le retard est, cependant, encore sensible.

Cinquième lot. — Dès le 2e jour, la cicatrisation commence, pour se poursuivre, avec un retard certain, entre le 8e et le 15e jour; le 17e, tout est presque terminé.

L'étude sérologique fut réalisée par une réaction quantitative selon Kolmer, utilisant nos antigènes étudiés antérieurement ([2]). Les résultats sont figurés dans le tableau ci-dessous.

	15e jour.				20e jour.				60e jour.
	Sérum pur.	1/2.	1/4.	1/8.	Sérum pur.	1/2.	1/4.	1/8.	Sérum pur.
1er lot (témoins)	±				++	+			—
2e lot (action des colibacilles)	+				±				—
3e lot (» des staphylocoques)	++	+	±		++	+			—
4e lot (» des b. de Welch)	++	++	++	+	++	+	±		—
5e lot (» des traumatismes répétés)	++	++	+	±	++	+	±		—

L'action, dans l'apparition des anticorps de cytopoïèse, des désintégrations cellulaires, libérant des substances qui peuvent se comporter ensuite comme xéniques, est ainsi mise en évidence, aussi bien par l'action des germes nécrosants (staphylocoques et b. de Welch) que par les traumatismes non microbiens répétés. Un argument supplémentaire peut être trouvé dans la comparaison des sérums de cobayes qui hébergent des staphylocoques dans leurs plaies avec le sérum antistaphylococcique classique. Dans le premier cas, l'action d'attaque des cellules par les germes augmente très nettement le pouvoir antigène reconnu aux plaies en cours

([2]) Nous avons utilisé essentiellement, dans ce travail, la fraction précipitée par l'acide acétique d'un extrait aqueux d'embryon de poulet de 11 jours. Nous avons, en outre, vérifié que les mêmes résultats étaient obtenus sur les mêmes sérums par des extraits aqueux d'embryon de veau, ou même de thymus de veau, de testicules de bélier ou de taureau.

de réparation. En revanche, l'injection chez le cheval [3] d'anatoxine douée de tout le pouvoir antigène de la toxine, mais dénuée de virulence, ne fait justement pas apparaître les anticorps de cytopoïèse, à en juger d'après les réactions négatives que nous avons obtenues sur les sérums que nous avons eus à notre disposition.

A 16 h 5 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h 50 m.

L. B.

---

(3) Cependant, lorsqu'on se place dans les conditions que nous avons définies naguère [1], le cheval peut, mieux encore que le cobaye, produire très rapidement et conserver pendant beaucoup plus longtemps, les anticorps que nous décrivons comme témoins d'une multiplication cellulaire importante.

ERRATA.

—

(*Comptes rendus* du 4 avril 1955.)

Note présentée le 28 mars 1955, de M. *André Péneloux*, La conductance chimique de la réaction $2IH = I_2 + H_2$:

Page 1532, 16[e] ligne, *au lieu de* $2IH \rightleftharpoons I_2H_2^{\star\prime}$, *lire* $2IH \rightleftharpoons I_2H_2^{\star}$.

» 1533, à l'extrémité supérieure de la figure, *au lieu de* $I_2H_2^{\neq\prime}$, *lire* $I_2H_2^{\star}$; à l'extrémité inférieure de la figure, *au lieu de* $I_2H_2^{\neq\prime}$, *lire* $I_2H_2^{\star}$,.

Page 1533, 10[e] ligne, *au lieu de* Puisque l'acide iodhydrique donne beaucoup de $I_2H_2^{\star\prime}$ et peu de $I_2H_2^{\star\prime}$, *lire* Puisque l'acide iodhydrique donne beaucoup de $I_2H_2^{\star}$ et peu de $I_2H_2^{\star\prime}$.



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 13 JUIN 1955.

PRÉSIDENCE DE M. LOUIS FAGE.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **PRÉSIDENT** annonce le décès survenu à Montpellier le 22 mai 1955, de M. **GEORGES REBOUL**, Correspondant pour la Section de physique. Il invite l'Académie à se recueillir en silence, pendant quelques instants, en signe de deuil.

L'allocution nécrologique d'usage sera présentée en l'une des prochaines séances par M. **JEAN CABANNES**.

M. **PIERRE PRUVOST** signale à l'Académie la présence de M. **WALTER H. BUCHER**, Membre de l'Académie nationale des sciences de Washington, Professeur de géologie à la « Columbia University » de New York. M. le Président lui souhaite la bienvenue et l'invite à prendre part à la séance.

IMMUNOLOGIE. — *Vaccin et vaccination contre la poliomyélite.* Note de M. **GASTON RAMON**.

Le 13 avril dernier, le lendemain même de l'annonce sensationnelle des résultats enregistrés aux États-Unis à la suite des essais de vaccination antipoliomyélitique au moyen du vaccin de Salk, nous présentions devant l'Académie une Note intitulée : « A propos du vaccin et de la vaccination contre la poliomyélite » [1], dans laquelle nous rappelions que le vaccin de Salk repose sur le même principe que les anatoxines diphtérique, tétanique, etc. et les vaccins anavirulents tels que les vaccins contre la rage canine, contre la fièvre aphteuse, principe qui consiste à inactiver les toxines, les bactéries, les ultravirus dans leur pouvoir pathogène, à l'aide du formol et de la chaleur, tout en leur conservant leur capacité immuno-

---

[1] G. RAMON, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1598.

gène. Cependant, dans cette Note, nous n'hésitions pas, au milieu de l'exaltation quasi générale, à tempérer l'enthousiasme en incitant à la prudence et à la patience et nous ajoutions que dans la lutte contre une maladie épidémique, au moyen d'un procédé de vaccination, il faut souvent attendre de longues années avant que la victoire soit définitivement acquise.

Quelques jours après notre Communication à l'Académie, nous remettions un article à une Revue médicale. Dans cet article, nous montrions notamment les difficultés, les écueils de la production, du contrôle et de l'application du vaccin de Salk. Nous mettions en garde à la fois contre une généralisation trop hâtive de la vaccination et contre un optimisme exagéré. Nous précisions que la transformation du virus poliomyélitique grâce à l'action du formol et de la chaleur est une opération délicate. « Si, écrivions-nous, on dépasse la dose de formol, on risque d'altérer les qualités immunisantes du vaccin; *si la dose est trop faible, alors le virus ne sera pas totalement inactivé dans sa virulence et le vaccin obtenu ne sera pas utilisable; il pourrait, en effet, contenir des éléments de virus ayant gardé leur virulence originelle et entraîner ainsi des incidents lors de la vaccination* ». Telles sont les réflexions auxquelles nous nous livrions dans l'article en question, réflexions en quelque sorte prophétiques, puisque par une coïncidence étrange, le jour même où paraissait cet article (2) il était relaté dans la presse quotidienne d'information, les premiers incidents survenus aux États-Unis, à l'occasion des vaccinations pratiquées en masse avec le vaccin de Salk; chez quelques sujets vaccinés étaient apparus des symptômes poliomyélitiques. A l'heure actuelle, le nombre des sujets vaccinés atteints de poliomyélite, dépasse largement la centaine, d'après les statistiques officielles, et il semble bien établi que les incidents signalés sont dus à la persistance, dans certains lots de vaccin, de virus non complètement inactivé.

A de nombreuses reprises, dans le passé, nous avions fait connaître les précautions à prendre dans la préparation et dans l'emploi des anatoxines et des vaccins basés sur le même principe. Voici les prescriptions que nous formulions à ce sujet, il y a peu d'années encore (3) :

« Dans toutes les applications directes ou indirectes du principe des anatoxines, il y a certaines règles à observer pour l'obtention de vaccins qui, tout en se montrant parfaitement inoffensifs, doivent faire preuve d'un pouvoir immunogène suffisant... Il faut déterminer avec soin, dans chaque cas particulier, la proportion de formol à ajouter à l'antigène — toxines, bactéries, ultravirus — pour le transformer en agent à la fois inoffensif et immunisant; de même l'action de la chaleur, lorsqu'elle est mise en

(2) G. RAMON, *Concours médical*, n° 18, 1955, p. 1833.

(3) G. RAMON, *Le principe des anatoxines et ses applications*, Masson et Cie, Paris, 1950.

œuvre simultanément avec celle du formol, doit être soigneusement réglée dans son intensité et dans sa durée. *Dans le domaine des ultravirus, la quantité de formol nécessaire et suffisante pour l'obtention de vaccins* (anavirus) *est variable d'un virus à l'autre, elle dépend également de la richesse en éléments virulents ainsi que de la nature de l'excipient.* »

Telles sont certaines des règles que l'on doit suivre dans la production des vaccins anatoxiques et anavirulents.

Pendant vingt ans, nous avons effectué, nous-même, en France, la préparation des anatoxines diphtérique, tétanique, des vaccins associés, etc., ainsi que le contrôle de leur innocuité et de leur efficacité, leur faisant subir avant leur délivrance pour la pratique des vaccinations jusqu'à quatre contrôles successifs. De plus, l'application des vaccinations à l'aide des anatoxines et des vaccins associés n'a été réalisée que par étapes; ce n'est qu'une douzaine d'années après la mise en évidence du principe des anatoxines et après constatation des résultats obtenus dans des essais répétés dans les collectivités les plus variées, chez l'enfant comme chez l'adulte, que les vaccinations anatoxiques ont été rendues systématiques.

C'est, selon nous, à l'inobservance des règles maintes fois édictées que l'on doit rapporter les incidents constatés, aux États-Unis, lors de l'application généralisée et, à notre avis, trop précipitée du vaccin de Salk.

En dehors du « *primum non nocere* » dont, avant tout, un vaccin doit faire preuve, il doit être capable de conférer une immunité solide et durable. Or, il ne semble pas que ce soit le cas du vaccin de Salk. En effet, d'après les résultats des essais entrepris aux États-Unis, avec ce vaccin, durant l'année 1954, résultats communiqués le 12 avril dernier par Thomas Francis et Salk [4], il a été enregistré, d'une part 33 cas de poliomyélite chez 200 000 enfants vaccinés, contre 115 cas chez 200 000 enfants non vaccinés, ce qui représente une supériorité de résistance à l'infection offerte par les vaccinés de 3,5 à 1; il a été constaté, d'autre part, dans une seconde série, 38 cas de poliomyélite chez 200 000 vaccinés et 330 cas chez 800 000 non vaccinés d'où, dans cette série, une faible supériorité chez les vaccinés, d'un peu plus de 2 contre 1.

Le moins que l'on puisse dire est que de tels résultats ne justifiaient guère la généralisation hâtive à des millions d'individus, de la vaccination. Ils n'autorisent pas l'espoir, à l'heure présente, d'une victoire prochaine sur la poliomyélite, au moyen du vaccin tel qu'il a été utilisé jusqu'ici, surtout si l'on considère que ces résultats ont été obtenus, au cours d'une période de temps d'environ huit mois, alors que l'immunité que traduit la présence des anticorps chez les sujets vaccinés à l'aide du vaccin de Salk est estimée comme étant à son maximum; on admet, en effet, que les

---

(4) Résultats exposés dans *The Lancet*, n° du 23 avril 1955, p. 851. *Voir* pour plus de détails P. RENTCHNICK, *Médecine et Hygiène* (Genève), n° **292**, 1955, p. 171.

anticorps dus à la vaccination ne persistent pas, à un taux suffisant, au-delà de six mois après celle-ci. Passé ce délai, la résistance à l'infection poliomyélitique des sujets vaccinés diminue de plus en plus et tend à disparaître.

Aux États-Unis, on oppose actuellement au procédé de Salk basé sur l'emploi du virus poliomyélitique inactivé, un autre procédé, proposé notamment par Sabin et reposant sur l'utilisation d'un vaccin constitué par du virus « vivant » atténué dans sa virulence, ce virus-vaccin étant administré par la voie buccale. Nous avons attiré bien des fois l'attention sur les virus-vaccins en général et sur leurs inconvénients majeurs. Ils n'offrent qu'une innocuité relative; ils sont difficilement contrôlables; ils sont instables; ils peuvent être contaminés par des germes pathogènes. L'administration par la bouche de tels vaccins est une voie peu sûre en ce qui concerne le développement futur de l'immunité. Les ultravirus à partir desquels ils sont préparés sont sujets à des variations, à des mutations, il n'est donc pas exclu que les virus-vaccins dont la virulence est seulement atténuée mais non abolie puissent récupérer, dans certaines conditions, leur virulence originelle. C'est Pasteur qui, en 1882, c'est-à-dire un an à peine après la découverte du virus-vaccin contre le charbon du mouton déclarait « que les virus ([5]) au lieu d'être comme on le supposait autrefois (et comme il l'avait supposé lui-même) quelque chose de fixe et d'immuable, des entités, sont au contraire quelque chose de variable, se modifiant sous l'action du temps, des circonstances climatiques, etc. ([6]) ». Et, tout le premier, Pasteur réussit par un artifice expérimental, à obtenir le retour à sa virulence originelle du virus-vaccin charbonneux.

La conclusion que l'on peut tirer de ces considérations est que, tout en se gardant d'affirmations osées et prématurées ainsi que d'un optimisme excessif, les immunologistes doivent, en suivant les règles bien établies et qui ont fait leurs preuves en pareille matière, continuer leurs efforts pour l'obtention, de préférence à partir de virus inactivés, d'un vaccin doué d'une innocuité absolue et d'une puissance immunogène élevée et rigoureusement contrôlé, pour le perfectionnement du mode de vaccination qui, appliqué progressivement, permettra de conférer une immunité solide et durable et d'assurer ainsi la protection individuelle et collective contre la maladie redoutable et redoutée qu'est la poliomyélite.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Surfaces minima et apparentées.*

Note de M. **Georges Bouligand.**

1. La méthode de ma récente Note N ([1]) donne les solutions de $(3)_0$ en $\cos nv$ multiplié par une fonction de u qui sera, pour $n \neq 0$, entier ou non

$$C\,\mathrm{tg}^n \frac{u}{2}(n + \cos u) + C'\,\mathrm{cotg}^n \frac{u}{2}(n - \cos u),$$

([5]) Et par « virus » Pasteur entendait tous les germes microbiens pathogènes.

([6]) L. Pasteur, *Bull. de la Soc. Centrale de Méd. Vétérinaire*, 8, 1882, p. 107.

([1]) G. Bouligand, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 2103.

d'où *surfaces minima particulières*. Prenant sur la sphère unitaire la circonférence K à distance géodésique ρ du point (0, 0, 1) inférieure à $\pi/2$, on résout le problème de Dirichlet pour la petite calotte de bord K et les valeurs $f(v)$ sur K en prenant

$$\pi h(u, v) = \int_0^{2\pi} f(t) \left[\frac{1}{2} \frac{\cos u}{\cos \rho} + \sum_1^{\infty} \left(\operatorname{cotg} \frac{\rho}{2} \operatorname{tg} \frac{u}{2} \right)^n \frac{n + \cos u}{n + \cos \rho} \cos n(v - t) \right] dt$$

ce qui étend l'intégrale de Poisson, la sommation de la série étant ici impraticable par la présence du dénominateur $n + \cos \rho$. Faisant $u = 0$, ce qui réduit le crochet à son premier terme, on retrouve (corrigeant ainsi une erreur matérielle dans N, p. 2104, *Appl.*) la formule de la moyenne

$$2\pi h_0 \cos \rho = \int_0^{2\pi} h(\rho, v)\, dv.$$

L'expression ci-dessus $h(u, v)$ donne des morceaux de la *surface minima générale*, tels que leur podaire, relative à O, présente un point unique sur chaque demi-droite OΔ intérieure à un demi-cône convexe de révolution ayant O pour sommet. Il se pourrait d'ailleurs qu'un tel morceau ait des singularités ponctuelles (étude ouverte).

Ces résultats peuvent s'étendre du cas des surfaces minima (ou S_1) à celui des surfaces S_α définies dans N, par voie tangentielle également, au moyen de $(4)_0$. L'outillage analytique est alors celui des *fonctions de Legendre* (2) et la calotte de bord K doit être limitée en fonction de α, de manière à donner lieu, dans le demi-cône de sommet O ayant pour section droite la calotte extrême, à l'existence d'une fonction harmonique $\geqq 0$, homogène et de degré α, nulle sur le cône (étude à compléter).

2. Laissant de côté ces extensions, je reviens au cas $\alpha = 1$ des surfaces minima. La solution de l'équation $(3)_0$ donnée dans N permet de construire des potentiels de simple couche Π_1 et de double couche Π_2. La théorie de Fredholm résout alors par un Π_1 le problème de Neumann et par un Π_2, le problème de Dirichlet déjà rencontré et interprété dans N. Celui de Neumann répond à la recherche d'une surface minima sous cette condition : en chaque point où elle coupe une *développable donnée* D, l'angle des plans tangents est fonction assignée de la position tenue par l'image de ce point sur le contour Γ, image sphérique de D. Ici reparaissent certaines modalités : univalence ou multivalence du domaine Ω de frontière Γ, absence ou présence de singularités ponctuelles pour la surface obtenue.

Quant au problème de Plateau, il est non linéaire, parce qu'essentiellement ponctuel. En effet, sa résolution tangentielle se heurterait à l'ignorance du

(2) WHITTAKER et WATSON, *Modern Analysis*, p. 306 et suiv. de la 4e édition.

domaine image sphérique dont la frontière ne s'obtient qu'avec la solution elle-même.

3. Cette dernière remarque en suggère d'autres, ramenant au début de N. Pour les surfaces minima de l'espace euclidien (E_3) où d'un espace minkowskien (M_3) déduites d'une intégrale I_1 en $f(p, q)\,dx\,dy$ (où f et $f_{pp}f_{qq} - f_{pq}^2$ sont prises positives), *coexistent deux propriétés de minimum*, provenant l'une de la fonction additive I_1 d'un ensemble de points, l'autre de la fonction additive I_2 d'un ensemble de plans $z = px + qy - \theta$ et formée avec l'élément

$$(f_{pp}\theta_q^2 - 2f_{pq}\theta_p\theta_q + f_{qq}\theta_p^2)\,dp\,dq.$$

Moyennant dérivées, le processus des enveloppes ramène les deux équations livrant les extrémales correspondantes l'une à l'autre, mais sans faire participer les intégrales I_1, I_2 à cette traduction immédiate : par exemple, en partant de I_1, on introduit alors les dérivées secondes de θ. Les fonctions d'ensembles déduites de I_1 et de I_2 restent d'ailleurs distinctes, même sur une surface extrémale de I_1 par exemple, ce qu'on voit déjà en prenant $f^2 = 1 + p^2 + q^2$, et $y = x \operatorname{tg} z$. Ces aspects de dualité, un peu complexes, dans un problème prototype du calcul des variations, s'éliminent au passage de trois dimensions à quatre, avec l'efficacité de l'Analyse linéaire. En effet, dans (E_4), la transformée de Legendre TL de l'équation aux variétés extrémales tridimensionnelles de l'intégrale en $f(p_1, p_2, p_3)\,dx_1\,dx_2\,dx_3$ n'est plus linéaire par rapport aux dérivées secondes de θ, ce qui disjoint TL des problèmes variationnels. L'aptitude de (E_3) ou (M_3) à la coexistence de minima distincts disparaît donc dans les espaces supérieurs.

M. le **Secrétaire perpétuel** dépose sur le Bureau de l'Académie le fascicule I (1763-1769) de la *Correspondance* de Lavoisier, recueillie et annotée par René Fric, publié sous le patronage de l'Académie des sciences avec le concours de l'UNESCO. Ce volume comporte une Préface de M. **Louis de Broglie** et constitue le tome VII des *Œuvres de Lavoisier*.

M. **Henri Humbert** fait hommage à l'Académie d'un fascicule de la *Flore de Madagascar et des Comores* (*Plantes vasculaires*), publiée sous sa direction : Famille 108[e] *bis* : *Trigoniacées*, par Henri Perrier de La Bâthie et Jacques Léandri ; 109[e] famille : *Polygalacées*, par Henri Perrier de La Bâthie.

ÉLECTIONS.

Par la majorité absolue des suffrages, Lord **Cherwell** et M. **Gino Cassinis** sont élus Correspondants pour les Sections des Académiciens libres et des

applications de la science à l'industrie ; ils occuperont deux des places nouvellement créées.

PRÉSENTATIONS.

Dans la formation d'une liste de candidats à la place d'Astronome titulaire vacante à l'Observatoire de Paris, pour la première ligne, M. *Daniel Barbier* obtient 31 suffrages contre 17 à Mme *Rose Bonnet* et 2 à M. *Jean-François Denisse;* il y a 1 bulletin blanc.

Pour la seconde ligne, Mme *Rose Bonnet* obtient 25 suffrages contre 18 à M. *Jean-François Denisse;* il y a 3 bulletins nuls.

En conséquence, la liste présentée à M. le Ministre de l'Éducation Nationale comprendra :

En première ligne .... M. **Daniel Barbier**.

En seconde ligne .... Mme **Rose Bonnet**.

CORRESPONDANCE.

M. le **Ministre de l'Éducation nationale** invite l'Académie à lui présenter une liste de candidats à la Chaire de *Chimie industrielle* (*Méthodes générales, synthèses et catalyses, applications*), vacante au Conservatoire national des arts et métiers.

(Renvoi à la Section de Chimie).

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° National Physical Laboratory (Teddington). *Precision Electrical Measurements. Proceedings of a symposium held at the National Physical Laboratory on November* 17, 18, 19 *et* 20, 1954.

2° Willy Dekeyser et Séverin Amelinckx. *Les dislocations et la croissance des cristaux*. Préface de Jean Wyart.

Il signale également un Ouvrage polycopié : Union internationale pour la protection de la nature. *Procès-verbaux et rapports de la Quatrième Assemblée générale tenue à Copenhague* (*Danemark*) *du* 25 *août au* 3 *septembre* 1954. *Séances statutaires.*

LOGIQUE MATHÉMATIQUE. — *Le degré de saturation du calcul propositionnel implicatif à m valeurs de Łukasiewicz.* Note (*) de M. **Alan Rose**, présentée par M. Louis de Broglie.

Théorème. — *Pour le calcul propositionnel implicatif à m valeurs de Łukasiewicz* (1), *toute formalisation, saturée au sens faible, et n'ayant, comme règles de déduction, que la substitution et le* modus ponens, *a le degré de saturation m.*

Lemme 1. — *Si les valeurs* (2) *sont* 1, ..., *m, la valeur désignée étant* 1, *et que la formule* $\Phi(p_1, \ldots, p_n)$ *prenne la valeur* $\varphi(y_1, \ldots, y_n)$ *lorsque* p_i *prend la valeur* $y_i (i=1, \ldots, n)$ *et que* $(x_1-1, \ldots, x_n-1)=\lambda$, *alors*

$$\varphi\left(1+\frac{x_1-1}{\lambda}, \ldots, 1+\frac{x_n-1}{\lambda}\right)=1+\frac{\varphi(x_1, \ldots, x_n)-1}{\lambda}.$$

Nous établirons ce lemme en appliquant le principe de l'induction forte au nombre N des variables d'énoncé (non pas nécessairement distinctes) qui se rencontrent dans Φ. Si $N=1$ notre lemme s'établit aussitôt. Maintenant nous tenons le lemme comme établi pour 1, ..., N et nous l'établissons pour $N+1$. Abrégeons la dernière équation du lemme en l'écrivant $\varphi_\lambda=1+(\varphi-1)/\lambda$. Alors Φ aura la forme $\Psi\to\Xi$ et, en vertu de notre hypothèse d'induction, $\psi_\lambda=1+(\psi-1)/\lambda$, $\xi_\lambda=1+(\xi-1)/\lambda$. Donc

$$\begin{aligned}\varphi_\lambda&=\max(1, 1-\psi_\lambda+\xi_\lambda)=\max\left(1, 1-1-\frac{\psi-1}{\lambda}+1+\frac{\xi-1}{\lambda}\right)\\&=1+\frac{\max(0, \xi-\psi)}{\lambda}=1+\frac{\varphi-1}{\lambda}.\end{aligned}$$

Puisque la valeur de $X\to Y$ est indépendante de la valeur de m il s'ensuit qu'à chaque formule P correspond un nombre entier ζ_P tel que P prend toujours la valeur 1 dans le calcul à η valeurs si $\eta\leqq\zeta_P$, et seulement dans ce cas.

Lemme 2. — *Si* $\zeta_P\leqq\zeta_Q<m$ *et que l'on ajoute* P *aux axiomes, alors* Q *devient démontrable dans la formalisation.*

Posons $P=\Phi(p_1, \ldots, p_n)$. Alors il existe $x_1, \ldots, x_n$ tels que $\varphi(x_1, \ldots, x_n)\neq 1$ et que $x_i\leqq\zeta_P+1$ $(i=1, \ldots, n)$. Soit $Q=\Psi(q_1, \ldots, q_l)$ et posons

$$\psi(y_{\tau 1}, \ldots, y_{\tau l})\neq 1\ (\tau=1, \ldots, \omega), \qquad \psi(y_{\tau 1}, \ldots, y_{\tau l})=1\ (\tau=\omega+1, \ldots, m^l),$$

où $y_{11}, \ldots, y_{1l}, \ldots; y_{m^l 1}, \ldots, y_{m^l l}$ sont les ensembles de valeurs attribués aux

(*) Séance du 1er juin 1955.

(1) *Comptes rendus* (*Varsovie*), Classe III, 23, 1930, p. 30.

(2) Conf. *J. Symbol. Log.*, 10, 1945, p. 61.

variables d'énoncé de Q. Nous supposerons désormais que $1 \leqq \tau \leqq \omega$. Alors

$$z_\tau = \max(y_{\tau 1}, \ldots, y_{\tau l}) \geqq \zeta_Q + 1 \geqq \zeta_P + 1 \geqq x_i \qquad (i = 1, \ldots, n).$$

Posons $(y_{\tau 1} - 1, \ldots, y_{\tau l} - 1) = \mu_\tau$. Il s'ensuit du lemme 1 que si $\mu_\tau > 1$, alors il existe $\nu_\tau (1 \leqq \nu_\tau \leqq \omega)$ tel que $1 + (y_{\tau\beta} - 1)/\mu_\tau = y_{\nu_\tau \beta} (\beta = 1, \ldots, l)$. Nous pouvons, sans compromettre la généralité, supposer que les valeurs de τ pour lesquelles $\mu_\tau = 1$ sont $1, \ldots, \gamma$.

Supposons d'abord $\tau \leqq \gamma$. Alors, dans le calcul à z_τ valeurs ayant l'implication et la négation comme fonctions primitives (³) nous pouvons définir des fonctions $\Theta_{\tau i}(q_1, \ldots, q_l)$ telles que $\theta_{\tau i}(y_{\tau 1}, \ldots, y_{\tau l}) = x_i$. Soit $z_\tau = y_{\tau \alpha_\tau}$. Donc si l'on obtient $\Xi_{\tau i}(q_1, \ldots, q_l)$ en remplaçant, dans $\Theta_{\tau i}(q_1, \ldots q_l)$, chaque sous-formule ayant la forme $\bar{\bar{R}}$ par $R \to q_{\alpha_\tau}$, alors $\xi_{\tau i}(y_{\tau 1}, \ldots, y_{\tau 2}) = x_i$. Substituons maintenant dans $P\Xi_{\tau i}(q_1, \ldots, q_l)$ pour $p_i (i = 1, \ldots, n)$ et soit $\Lambda_\tau(q_1, \ldots, q_l)$ la formule déduite ainsi. Donc $\lambda_\tau(y_{\tau 1}, \ldots, y_{\tau l}) \neq 1$.

Si $\tau > \gamma$ alors $\lambda_{\nu_\tau}(y_{\nu_\tau l}, \ldots, y_{\nu_\tau l}) \neq 1$. Donc, en vertu du lemme 1, $\lambda_{\nu_\tau}(y_{\tau 1}, \ldots, y_{\tau l}) \neq 1$. Ainsi, si Q ne prend pas la valeur 1, au moins une des formules démontrables $\Lambda_\tau(q_1, \ldots, q_l)$ $(1 \leqq \tau \leqq \gamma)$ ne prend pas la valeur 1. Donc, puisque la formalisation est saturée au sens faible, $\Gamma_{\tau=1}^{\gamma} \Lambda_\tau(q_1, \ldots, q_l) Q$ est démontrable (⁴). En appliquant le *modus ponens* $\gamma(m-1)$ fois nous déduisons Q.

Démonstration du théorème principal. — Il s'ensuit aussitôt du lemme 2 que le degré de saturation est m tout au plus. Mais si l'on applique les règles de déduction à des formules appartenant à l'ensemble $E_\varkappa$ de formules telles que $\zeta_P \geqq \varkappa$, on ne peut déduire que d'autres formules appartenant, elles aussi, a $E_\varkappa$. Donc le degré de saturation est au moins m. Ceci achève donc la démonstration.

THÉORIE DES ENSEMBLES. — *Sur les ensembles parfaits dissymétriques à rapport constant.* Note (*) de MM. **Raphaël Salem** et **Antoni Zygmund**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Condition pour qu'un ensemble parfait à rapport constant soit un ensemble d'unicité pour le développement trigonométrique.

Soit d un entier $\geqq 1$, θ un nombre $> d+1$; marquons sur l'intervalle $(0,1)$ les points d'abscisses $\eta_0, \eta_1, \ldots, \eta_d$ tels que

$$\eta_0 = 0, \qquad \eta_{j+1} - \eta_j \geqq \theta^{-1}, \qquad \eta_d = 1 - \theta^{-1}.$$

(³) Ceci résulte d'un théorème de McNaughton, *J. Symbol Log.*, 16, 1951, p. 12. Si $(y_{\tau 1} - 1, \ldots, y_{\tau l} - 1) = 1$ alors $(z_\tau - y_{\tau 1}, \ldots, z_\tau - y_{\tau l}, z_\tau - 1) = 1$.

(⁴) Pour la définition de Γ, voir *Math. Z.*, 59, 1953, p. 206.

(*) Séance du 1er juin 1955.

Chaque point sera l'origine d'un intervalle fermé de longueur θ^{-1}. Tous les intervalles ouverts complémentaires étant enlevés, on opère sur chacun des $d+1$ intervalles fermés égaux restants une « dissection » homothétique à celle déjà faite sur $(0,1)$; les nouveaux intervalles ouverts sont ensuite enlevés, et ainsi de suite indéfiniment. On obtient ainsi un ensemble parfait de mesure nulle E dont les points sont donnés par la formule

$$x = \varepsilon_0 + \varepsilon_1 \theta^{-1} + \varepsilon_2 \theta^{-2} + \ldots$$

où chaque ε peut prendre les valeurs $\eta_0, \eta_1, \ldots, \eta_d$.

Nous désignerons par C la classe des entiers algébriques positifs dont tous les conjugués (autres que l'entier donné lui-même) sont, en module, strictement inférieurs à 1.

Pour que E soit un ensemble d'unicité pour le développement trigonométrique, il est nécessaire ([1]) que $\theta \in C$ et que $\eta_1, \eta_2, \ldots, \eta_{d-1}$ soient des nombres algébriques du corps de θ. Nous allons montrer, en utilisant une méthode déjà indiquée ([2]) pour les ensembles parfaits symétriques à rapport constant, que ces conditions sont aussi suffisantes.

Soit $\theta \in C$, soit n le degré de θ, et soient $\alpha^{(1)}, \ldots, \alpha^{(n-1)}$ les conjugués de θ. Comme $\eta_1, \ldots, \eta_{d-1}$ (et évidemment η_d) appartiennent au corps de θ, soit a un entier rationnel positif tel que $a\eta_1, \ldots, a\eta_d$ soient des entiers du corps. Nous désignerons par $\omega_j^{(1)}, \ldots, \omega_j^{(n-1)}$ les conjugués de $\eta_j (j = 1, 2, \ldots, d)$. Soit enfin λ un entier positif du corps de θ, à déterminer ultérieurement et soient $\mu^{(1)}, \ldots, \mu^{(n-1)}$ ses conjugués. Si m est un entier rationnel positif quelconque, l'expression

$$\lambda a \theta^m \eta_j + \sum_{i=1}^{n-1} \mu^{(i)} a \alpha^{(i)m} \omega_j^{(i)}$$

représente un entier rationnel. Le point $x \in E$ étant fixé arbitrairement on a donc, *modulo* 1

$$\lambda a \theta^m x \equiv \lambda a \left(\frac{\varepsilon_{m+1}}{\theta} + \ldots + \frac{\varepsilon_{m+N}}{\theta^N} \right) + \lambda a \left(\frac{\varepsilon_{m+N+1}}{\theta^{N+1}} + \ldots \right) + R,$$

où $N > 1$ est un entier fixe à déterminer ultérieurement et où, M désignant le maximum de tous les $|\omega_j^{(i)}|$,

$$|R| < Ma \sum_{i=1}^{n-1} |\mu^{(i)}| \sum_{m=0}^{\infty} |\alpha^{(i)m}| = Ma \sum_{1}^{n-1} \frac{|\mu^{(i)}|}{1 - |\alpha^{(i)}|}.$$

D'après le théorème de Minkowski nous pouvons déterminer l'entier

---

([1]) *Cf.* R. Salem, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 56, 1944, p. 32-49 et 63, 1948, p. 595-598.

([2]) *Cf.* R. Salem et A. Zygmund, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2040 et les références citées.

algébrique λ du corps de θ tel que

$$\frac{\lambda a \mathrm{M}}{\theta^{\mathrm{N}}(\theta-1)} \leq \frac{1}{2n(d+1)^{\frac{\mathrm{N}}{n}+2}}, \qquad \mathrm{M}a\frac{|\mu^{i}|}{1-|\alpha^{i}|} \leq \frac{1}{2n(d+1)^{\frac{\mathrm{N}}{n}+2}}$$

à la condition que $[2n(d+1)^{(\mathrm{N}/n)+2}]^{-n} > |\Delta|\theta^{-\mathrm{N}}$, Δ étant un certain déterminant dépendant uniquement de θ et de l'ensemble E, mais non de N. Comme $\theta > d+1$ on peut choisir et fixer N tel que cette condition soit satisfaite. Ayant ainsi déterminé N et λ, on a, *modulo* 1, pour tout m et tout $x \in \mathrm{E}$,

$$\left|\lambda a \theta^{m} x - \lambda a\left(\frac{\varepsilon_{m+1}}{\theta} + \ldots + \frac{\varepsilon_{m+\mathrm{N}}}{\theta^{\mathrm{N}}}\right)\right| < \frac{1}{2(d+1)^{\frac{\mathrm{N}}{n}+2}}.$$

En remarquant que

$$(d+1)^{\mathrm{N}+2n-1}\left[\frac{1}{(d+1)^{\frac{\mathrm{N}}{n}+2}}\right]^{n} = \frac{1}{d+1},$$

on démontre, comme dans la Note précédente ([2]) qu'il existe dans l'« hypercube-unité » à n dimensions un cube ne contenant aucun point dont les coordonnées soient les parties fractionnaires de $\lambda a \theta^{k+1} x, \ldots, \lambda a \theta^{k+n} x$, (quels que soient l'entier $k > 0$ et le point $x \in \mathrm{E}$). Il suffit ensuite de remarquer que $\lambda a \theta^{m} = c_m + \delta_m$ où c_m est entier rationnel et $\delta_m \to 0$ pour $m \to \infty$ et de montrer, comme dans la Note précédente ([2]) que la suite de vecteurs $(c_{k+1}, \ldots, c_{k+n})$ est « normale » au sens de Piatetçki-Shapiro. Il en résulte que E est du type $\mathrm{H}^{(m)}$, donc un ensemble d'unicité.

Le cas de l'ensemble parfait symétrique à rapport constant traité dans la Note précédente ([2]) est un cas particulier des ensembles plus généraux étudiés ici. Il suffit de prendre $d = 1$, $\eta_0 = 0$, $\eta_1 = 1 - \theta^{-1}$.

THÉORIE DES ENSEMBLES. — *Sur une classe de continus ordonnés.*

Note de M. **Georges Kurepa**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

En étudiant les ensembles $2(\omega_\alpha)$, $3(\omega_\alpha)$ (*voir* ci-après), on voit qu'il s'agit de deux représentations d'un même ensemble ordonné, à savoir d'extension totale bien naturelle de l'ordre partiel $(\mathrm{PY}(\omega_\alpha) \subseteq)$. Cela nous amène à identifier les points consécutifs dans l'extension totale correspondante de $(\mathrm{PI}(\omega_\alpha); \subseteq)$, ce qui, pour différents ordinaux α fournit différents continus généralisant le continu linéaire (cas $\alpha = 0$).

α, β étant deux ordinaux soit α^{β^*} ou $\alpha(\beta)$ l'ensemble ordonné alphabétiquement de toutes les transformations uniformes de β en α (c'est-à-dire de toutes les transformations uniformes d'un ensemble ordonné B de type β en un ensemble ordonné A de type α). Ainsi sont définis les types d'ordre de $2(\omega_\alpha)$, $3(\omega_\alpha)$, etc. Pour un ensemble E, soit PE l'ensemble des parties de E; $(\mathrm{PE}; \subseteq)$

désigne l'ensemble PE ordonné par la relation $\subseteq$. Si S est un ensemble ordonné, l'ensemble S(E) peut être ordonné de manière que pour f, $g \in S(E)$ l'on définisse $f \leqq g$ si et seulement si $f(x) \leqq f(x)$ dans S pour chaque $x \in S$; on dit qu'on affaire à l'ordination cardinale de S(E).

Théorème 1. — E *Étant un ensemble quelconque, l'ensemble ordonné* $(PE, \subseteq)$ *est semblable à l'ordination cardinale de* $2(E)$, *en particulier, la transformation* $f \equiv \varphi X (X \in PE)$ *est une similitudè,* φ_X *désignant la fonction caractéristique de* X *c'est-à-dire la fonction égale à* I *dans* X *et égale à* O *dans* $E - X$. *Dans le cas particulier ou* $S = I(\alpha) =$ *l'ensemble des ordinaux* $< \alpha$ *(*α *étant un ordinal), l'ordre total de* $2\,(I(\alpha))$ *est transportable dans l'ensemble* $(PI(\alpha); \subseteq)$: *la transformation* f^{-1}, f *parcourant* $2(\alpha)$, *transporte l'ordination de* $2(\alpha)$ *sur* $PI(\alpha)$ *et ordonne totalement l'ensemble* $(PI(\alpha); \subseteq)$ *en élargissant l'ordre partiel de celui-ci. L'ordre total de* $PI(\alpha)$ *qu'on obtient ainsi est identique à celui-ci : l'ensemble* |*vide*| *v-élément de* $PI(\alpha)$ *précède tout autre élément de l'ensemble; pour d'autres* X, Y, $\in PI(\alpha)$, $X \neq Y$, *la relation* $X < Y$ *signifie que le premier élément de la somme* mod 2 *de* X, Y *appartient à* Y.

Théorème 2. — *Soit* α *un nombre ordinal quelconque. Les ensembles* $n(\omega_\alpha)$ $(2 \leqq n < \omega)$ *sont deux à deux semblables; en particulier chacun d'eux est semblable à* $2(\omega_\alpha)$. *Pour chaque ordinal m tel que* $2 \leqq m \leqq \omega_\alpha$, *les types d'ordres de* $m(\omega_\alpha)$ *sont deux à deux égaux sans être nécessairement identiques c'est-à-dire si* $2 \leqq m$, $m' \leqq \omega_\alpha$, *alors* $tm(\omega_\alpha) \leqq tm'(\omega_\alpha)$ *et* $tm(\omega_\alpha) \geqq tm'(\omega_\alpha)$; tX *désigne le type d'ordre de* X.

Dans la démonstration, on peut se servir de la fonction que voici. Pour un ordinal quelconque $\alpha_0 < \alpha$, désignons par $[\alpha; 2]\alpha_0$ la fonction caractéristique de $I(\alpha_0)$ relativement à $I(\alpha)$; pour chaque suite $s = \{s_\xi\}_{\xi < \gamma}$ d'ordinaux $< \alpha$, soit $[\alpha; 2]s$ la somme ordinale des suites $[\alpha; 2]s_\xi (\xi < \gamma)$. Ceci étant, si ν est un ordinal tel que $2 \leqq \nu \leqq \omega_\alpha$ et si l'on considère la transformation $[\omega_\alpha; 2]s$, $[s \in \nu(\omega_\alpha)]$, celle-ci transforme par similitude l'ensemble ordonné $\nu(\omega_\alpha)$ en $2(\omega_\alpha)$. En passant on obtient ainsi une démonstration de la relation $(k\nu)^{\aleph_\alpha}\alpha \leqq 2^{\aleph_\alpha}$ voir de $(k\nu)^{\aleph_\alpha} = 2^{\aleph_\alpha}$ pour chaque $2 \leqq \nu \leqq \omega_\alpha$ (kX désigne le cardinal de X).

De ce qui précède on se rend compte que les ensembles ordonnés $2(\omega_\alpha)$, $3(\omega_\alpha)$, ..., $n(\omega_\alpha)$, $(1 < n < \omega)$ sont semblables et ne sont que différentes représentations d'une extension totale de l'ordre $[PI(\omega_\alpha); \subseteq]$.

En identifiant les points consécutifs dans celui-ci, on obtient un continu; dans le cas $\alpha = 0$ c'est le continu linéaire; les cas $\alpha > 0$ présentent d'intéressantes généralisations de celui-ci avec des représentations dyadiques, triadiques, ..., de points-nombres correspondants.

Démonstrations, extensions, propriétés, etc., seront publiées ailleurs.

ALGÈBRE. — *Note sur les sommes directes de multivecteurs*. Note de M. **Marcel Vivier**, présentée par M. Joseph Pérès.

La présente Note fait état de définitions et de théorèmes contenus dans trois Notes précédentes [1], respectivement désignées par N_1, N_2 et N_3 dans le texte ci-dessous.

1. Dans l'algèbre extérieure $\mathfrak{A}$ de degré m, construite sur le corps (K) des complexes, à toute forme F de degré r et pour tout entier $k=1, 2, \ldots, r$ correspond dans une base (X) un système dérivé $S_k(X, F)$: ensemble des dérivées de F par rapport à tous les monomes unitaires du degré k dans (X)(*cf.* N_1). Si $x_1, \ldots, x_N$ sont les monomes unitaires du degré k dans (X) et $a_1, \ldots, a_N$ les monomes unitaires du degré k dans une autre base (A) on passe de $S_k(X, F)$ à $S_k(A, F)$ par les formules

$$\boxed{\frac{\partial F}{\partial a_i}=\sum_{j=1}^{j=N}\frac{\partial F}{\partial x_j}\frac{\partial x_j}{\partial a_i}.} \tag{1}$$

Il s'ensuit que dans l'espace vectoriel $\binom{n}{r-k}$ *les suites* $S_k(X, F)$, $S_k(A, F)$ *ont le même rang. D'ailleurs la recherche des relations linéaires et homogènes à coefficients dans* (K) *entre les* $\partial F/\partial x_i$ *conduit à celle des annulateurs de* $\mathrm{Cor}_X F$ (*ou vice-versa*) car $\Sigma\eta_i(\partial F/\partial x_i)=0$, $\eta_i \in K$, *entraîne* $[\mathrm{Cor}_X F . \Sigma\eta_i x_i]=0$ (et réciproquement) (*cf.* N_2, § 4).

2. Les éléments du degré un de $\mathfrak{A}$ sont aussi ceux d'un espace vectoriel $E=\binom{m}{1}$. Nous appellerons espace propre de F le plus petit sous-espace $\mathcal{E}\subset E$ dans lequel F est exprimable. L'ordre de $\mathcal{E}$ est le rang de F. Ces deux définitions s'étendent à des ensembles de formes tels que les $S_k(X, F)$ pour $k<r$. (*Désormais nous supposerons* : $k\leq r-1$.)

Les espaces propres de F *et de* $S_k(X, F)$ [*ou de* $S_k(A, F)$] *sont confondus*. En particulier :

1° Le nombre maximum des dérivées premières ($k=1$) de F linéairement indépendantes est égal au rang de F.

2° Les dérivées pour $k=r-1$ fournissent directement les éléments d'une base de $\mathcal{E}$.

3. Soient $\omega_1, \ldots, \omega_n$, n formes simples du degré r disjointes deux à deux, c'est-à-dire telles que pour tout i et tout j on ait $[\omega_i\omega_j]\neq 0$. La forme $\Delta=\Sigma_1^n\omega_i$, dite somme de multivecteurs disjoints, a pour espace propre $\mathcal{E}$ la somme directe des sous-espaces supports respectifs des $[\omega_i]$.

Si $r=2$ on sait qu'on peut trouver dans $\mathcal{E}$ une infinité de décompositions

(1) M. Vivier, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 879 et 1725; 238, 1954, p. 548.

de Δ du type $\Sigma\omega_i$ le passage de l'une à l'autre s'effectuant par le jeu d'un opérateur du groupe symplectique.

4. Théorème 1. — *Si $r > 2$, la décomposition de Δ en somme de multivecteurs disjoints est unique.*

La démonstration se fonde sur deux remarques très simples. Supposons que Δ puisse encore s'écrire $\Delta = \Sigma\omega'_i$ avec $[\omega'_i\,\omega'_j] \neq 0$; r facteurs primaires non liés de ω_i fournissent pour $i = 1, \ldots, n$ une base (X) de $\mathcal{E}$ dite canonique pour Δ. On construirait de même une base (X′) de $\mathcal{E}$ canonique pour Δ avec r facteurs primaires de chaque ω'_i.

a. Dans (X) toutes les dérivées premières de Δ sont simples [leur rang est $(r-1)$ ou zéro]. Il en serait de même dans (X′).

b. D'après (1) on établit que dans une base (Y) quelconque de $\mathcal{E}$ les dérivées premières de Δ sont en général des sommes de n multivecteurs d'ordre $(r-1)$ disjoints deux à deux, le rang de chacune d'elles ne peut s'abaisser à $(r-1)$ quand (Y) = (X′) que si $\omega_i = \omega'_i$ (pour un numérotage convenable des ω'_i).

Grâce au théorème précédent toute forme telle que Δ d'un degré supérieur à 2 peut-être nommée; *somme directe de multivecteurs.*

Théorème 2. — *Pour qu'une forme Δ définie dans une base* (Y) *de $\mathcal{E}$ soit somme directe de n, r-vecteurs, il faut et il suffit que ses dérivées premières soient sommes directes d'au plus n multivecteurs d'ordre $r-1$ inclus respectivement dans n, r-vecteurs ω_i disjoints.*

Ce théorème assure le point de départ d'une méthode de recherche des éléments de la décomposition de Δ : y_i représentant les vecteurs de la base Y on détermine pour quels systèmes de valeurs ξ_i la forme $\Phi = \Sigma\xi_i(\partial F/\partial y_i)$ est simple. Si Φ_1 et Φ_2 sont deux solutions simples de l'équation précédente non proportionnelles, et de produit extérieur nul, leurs diviseurs du degré un fournissent les éléments d'une base de l'un des ω_i noté ω_1 par exemple. On raisonne ensuite sur $\Delta - \omega_1$, comme ci-dessus sur Δ, etc.

5. *a*. Le théorème 1, *dans le cas où r est pair et au moins égal à 4, explique le caractère intrinsèque de la décomposition d'une forme* F *en somme directe de formes* H_i *chacune d'elles ayant par rapport à Δ un degré réduit p_i bien déterminé* (*cf.* N_3, § 4.) Pour réaliser une telle décomposition nous utiliserons la formule de dérivation totale (§ 7 dans N_3) dont la signification intrinsèque à été précisée en N_2 [§ 4, formule (²)]. En posant $F_0 = F = \Sigma H_i = Z^0(F)$:

$$F_x = \Sigma(p_i)^x H_i, \tag{2}$$

$$Z(F) = nF + \Delta\frac{dF}{d\Delta} - \frac{d[\Delta F]}{d\Delta}, \tag{3}$$

$Z(Z(F)) = Z^2(F), \ldots,$ il vient $p_i H_i = Z(H_i)$, d'où par sommation $F_1 = Z(F)$ et plus généralement

$$\boxed{F_x = Z^{(x)}(F)} \qquad (\text{pour } x = 0, 1, \ldots). \tag{4}$$

De l'ensemble des relations (4), compte tenu de (2) on peut extraire un système Cramer toujours résoluble en les H_i ce qui effectue la décomposition $F = \Sigma H_i$.

b. Les différentes formes $Z^{(x)}(F)$ satisfont à des relations linéaires $\Sigma_{x=0}^{x=t} \alpha_x Z^x(F) = 0$ à coefficients α_x entiers et positifs. L'une d'elles pour laquelle t a la plus faible valeur possible est associée à l'équation algébrique $\Sigma \alpha_x z^x = 0$ dont les racines en z sont tous les p_i qui correspondent aux $H_i \in F$ non nuls.

c. Chaque élément H_i de F peut-être décomposé canoniquement en puissances de Δ (*cf.* N_3, § 7; N_4, § 6 et 7). Il en résulte une semblable décomposition pour $F = \Sigma_{i=0}^{i=k} a_i \Delta^i$ avec $da_i/d\Delta = 0$, $\Delta^0 = 1$ (k étant le plus haut degré de F en les ω_i).

TOPOLOGIE. — *Sur un problème de M. Borsuk concernant l'homologie de l'espace fonctionnel* S_m^X. Note de M. **Sibe Mardešić**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

La Note se rapporte à l'espace S_m^X des fonctions continues transformant le compact X dans la sphère S_m et donne la solution d'un problème de M. Borsuk en démontrant que le groupe d'homologie $H^{m-k}(S_m^X, G)$ s'annule lorsque $H^k(X, P)$ est nul (G étant un groupe quelconque de coefficients et P le groupe de Pontrjagin).

Soit X un compact de dimension $\leq k$ et soit S_m la sphère à m dimensions, $k \leq m$, $m = 0, 1, 2, \ldots$. Nous désignons par S_m^X l'espace de toutes les fonctions continues $f : X \to S_m$; la topologie de S_m^X est celle induite par la distance

$$d(f_1, f_2) = \operatorname*{Sup}_x d(f_1(x), f_2(x)).$$

M. K. Borsuk ([1]) a étudié l'homologie de cet espace, basée sur les cycles de Vietoris compacts (c'est-à-dire contenus dans des sous-ensembles compacts de S_m^X). Il a trouvé que si le groupe d'homologie $H^k(X, G)$ est différent de zéro, $H^{m-k}(S_m^X, J)$ l'est aussi, G et J étant respectivement un groupe quelconque de coefficients et le groupe des entiers.

Nous allons donner ici les points principaux de la démonstration d'un théorème qui est au fond le réciproque du théorème énoncé.

Théorème. — *Soit* $H^k(X, P) = 0$, *où* X *est un compact*, $\dim X \leq k$, $k > 0$, *et* P *le groupe de Pontrjagin. Quel que soit le groupe des coefficients* G, *le groupe d'homologie* $H^{m-k}(S_m^X, G)$, $m \geq k$, *basé sur les cycles de Vietoris convergents et compact* ([2]) *est trivial, c'est-à-dire est égal à zéro* ([3]).

Ce théorème donne la solution du problème I posé par M. Borsuk dans le

([1]) *Fund. Math.*, 39, 1952, p. 25-37.

([2]) D'ailleurs, pour S_m^X le groupe d'homologie basé sur les cycles non nécessairement compacts est isomorphe au groupe basé sur des cycles compacts (*voir* lemmes 1 et 2).

([3]) Avec M. Borsuk, nous considérons une 0-chaîne comme un cycle seulement dans le cas où la somme de ses coefficients s'annule.

travail cité. La démonstration s'appuie sur quelques lemmes, intéressants en eux-mêmes.

LEMME 1. — *L'espace S_m^X est uniformément localement contractible.*

Pour un $\varepsilon > 0$ quelconque soit $\delta(\varepsilon) = \min\{\varepsilon, 1/2 \operatorname{diam} S_m\}$. Soit M un sous-ensemble de S_m^X de diamètre $d(M) < \delta(\varepsilon)$ et soit $f_0 \in M$. Pour chaque pair (f, t), $f \in M$, $t \in [0, 1]$, nous posons $F(f, t) = f_t \in S_m^X$, où $f_t(x)$ est défini comme le point qui divise dans le rapport $t : (1 - t)$ le plus court des deux arcs joignant $f_0(x)$ et $f(x)$. F déforme l'ensemble M dans le point f_0, la déformation ayant lieu dans un sous-ensemble M′ de diamètre $< \varepsilon$.

LEMME 2. — *Dans un espace métrique* R *uniformément localement contractible les groupes d'homologie des cycles convergents de Vietoris, ainsi que ceux des cycles convergents compacts de Vietoris et des cycles finis singuliers sont isomorphes. Toute classe de cycles singuliers finis contient des cycles continus.*

La démonstration de ce lemme s'obtient en modifiant d'une manière convenable la démonstration du théorème analogue pour le cas des compacts localement contractibles. ([4])

Pour démontrer le théorème, il suffit donc de prouver que dans les conditions du théorème tout cycle continu (z^{m-k}, f) est ~ 0 dans S_m^X. Soit K le complexe euclidien fini contenant z^{m-k}, $\dim K = m - k$, $f : |K| \to S_m^X$. Une transformation continue $F : X \times |K| \to S_m$ est complètement définie par la relation $F(x \times y) = f(y)(x)$, $x \in X$, $y \in |K|$. Il est facile de trouver un polyèdre $\Pi \supseteq |K|$, $\dim \Pi \leqq m - k + 1$, tel que $z^{m-k} \sim 0$ dans Π. D'après le théorème d'extension de M. Hopf la transformation F peut sûrement être étendue sur tout $\Pi \times |K|$ si la condition $H^m(X \times |K|, P) = 0$ est remplie. Mais cette condition est vérifiée, car on peut démontrer le lemme suivant :

LEMME 3. — *Soient* X *et* Y *deux compacts,* $\dim X \leqq p$, $\dim Y \leqq q$, *et soit* $H^p(X, P) = 0$, $p > 0$; *dans ces conditions on a* $H^{p+q}(X \times Y, P) = 0$.

Si F′ est une extension de F sur tout $X \times \Pi$, on obtient, en posant $F'(x \times y') = f'(y')(x)$, $x \in X$, $y' \in \Pi$, une extension continue f' de f sur tout Π. Comme $z^{m-k} \sim 0$ dans Π, il s'ensuit que $(z^{m-k}, f) = (z^{m-k}, f') \sim 0$ dans S_m^X. C. Q. F. D.

D'autres résultats peuvent être obtenus par la même méthode, par exemple : quel que soit le compact X, $\dim X \leqq k$, on a $H^r(S_m^X, G) = 0$, pour tout $0 \leqq r < m - k$.

GÉOMÉTRIE. — *Sur une double famille de tétraèdres.*

Note de M. **ALPHONSE MARMION**, présentée par M. Paul Montel.

On sait, d'une part, que quatre génératrices quelconques d'un même système d'un hyperboloïde équilatère $\mathcal{H}$ sont les hauteurs d'un tétraèdre T unique et,

([4]) *Voir* S. LEFSCHETZ, *Topics in Topology*, Princeton, 1942.

d'autre part, qu'une droite rencontrant les quatre hauteurs d'un tétraèdre est l'axe d'une quadrique de révolution unique conjuguée à ce tétraèdre. Dans une Note antérieure [1] nous avons indiqué que le tétraèdre T′ *adjoint* de T a pour hauteurs les axes des quatre quadriques de révolution à méridienne équilatère conjuguées à T, les hauteurs de T′ étant les axes des quatre paraboloïdes de révolution conjugués à T′, les tétraèdres T et T′ ayant même hyperboloïde des hauteurs $\mathcal{H}$, même droite d'Euler, mêmes sommets de cylindres de révolution circonscrits. T et T′ sont des membres d'une double famille de tétraèdres, symétriques deux à deux par rapport au centre M de leur hyperboloïde des hauteurs commun $\mathcal{H}$, dont les hauteurs appartiennent respectivement à chacun des systèmes de $\mathcal{H}$, tous ayant même droite d'Euler, lieu de leurs barycentres et de leurs centres de sphères circonscrites, deux tétraèdres quelconques de familles différentes ayant les relations suivantes : *les hauteurs de l'un sont les axes de quatre quadriques de révolution semblables conjuguées à l'autre et les angles* θ *et* θ' *(réels ou imaginaires) que les génératrices font avec l'axe correspondant sont liés par la relation* $\mathrm{tg}^2\theta + \mathrm{tg}^2\theta' = 1$, *ou* $k + k' = 3$ *si* $k = 1 + \mathrm{tg}^2\theta$ *et* $k' = 1 + \mathrm{tg}^2\theta'$ *sont les carrés des excentricités de ces quadriques de révolution.* Les points à l'infini des hauteurs de ces tétraèdres forment sur la conique à l'infini H de $\mathcal{H}$ une *involution du quatrième ordre et du premier rang* découpée sur H par les coniques du faisceau $C \equiv \Omega + \lambda d_1 d_2 = 0$, $\Omega = 0$ étant l'ombilicale, $d_1 d_2 = 0$ les traces à l'infini de deux plans perpendiculaires. Si λ et λ' sont les valeurs du paramètre correspondant aux tétraèdres T et T′ de familles différentes, on a

$$\mathrm{tg}^2\theta = (2\lambda' + \lambda) : (\lambda' - \lambda) \quad \text{ou} \quad k = 3\lambda' : (\lambda' - \lambda),$$
$$\mathrm{tg}^2\theta' = (2\lambda + \lambda') : (\lambda - \lambda') \quad \text{ou} \quad k' = 3\lambda : (\lambda - \lambda').$$

Si T′ est le tétraèdre adjoint de T on a $\lambda' = -2\lambda$. Pour λ ou $\lambda' = 0$, on a deux tétraèdres T_0 ou T'_0 dont les hauteurs sont les quatre génératrices isotropes de chaque système de $\mathcal{H}$. Ces tétraèdres sont homothétiques par rapport à M (rapport 1/3) des tétraèdres Θ et Θ' dont les faces sont les plans isotropes menés par ces droites isotropes. Pour λ ou $\lambda' = \infty$, les tétraèdres T_∞ ou T'_∞ se réduisent à un même quadrangle dans le plan de l'infini, formé des intersections de H avec les droites $d_1 d_2 = 0$, les hauteurs étant les génératrices Δ_i ou Δ'_i de l'un ou l'autre système de $\mathcal{H}$ ayant leurs traces à l'infini en ces points.

Si G et G′ sont les barycentres de deux tétraèdres quelconques de la double famille, O et O′ les centres des sphères circonscrites, le rapport $\overline{MG} : \overline{MG'}$ ou $\overline{MO} : \overline{MO'}$ est égal au rapport des valeurs de λ ou à ce rapport changé de signe selon que les deux tétraèdres sont de la même famille ou de familles différentes.

---

[1] *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1925.

Les sommets des tétraèdres de chaque famille sont sur une *quartique gauche rationnelle* C_4 ou C'_4 sur laquelle ils décrivent une *involution du* 4e *ordre et du* 1er *rang* dont le *groupe plan* est constitué par les sommets de T_∞ ou T'_∞. Si $J_1 J_2 J_3$ est le triangle diagonal de ce quadrangle, le tétraèdre $MJ_1 J_2 J_3$, conjugué par rapport à $\mathcal{H}$, est le *tétraèdre fondamental* de C_4 et C'_4 (symétriques l'une de l'autre par rapport à M), le plan de l'infini étant leur *plan principal*, M leur *point principal*, MJ_1, MJ_2, MJ_3 leurs *cordes principales* (²). Les faces des tétraèdres de chaque famille enveloppent une *développable de* 6e *classe* D_6 ou D'_6 ayant le plan de l'infini pour plan tangent quadruple. Les arêtes décrivent une *surface réglée du* 9e *ordre* R_9 ayant C_4 ou C'_4 comme courbe triple, coupant le plan de l'infini suivant une courbe du 3e ordre Γ et les six arêtes de T_∞ ou T'_∞, coupant $\mathcal{H}$ suivant C_4 ou C'_4 et six génératrices correspondant à des tétraèdres ayant un dièdre droit. Les faces de ces dièdres sont les 12 plans tangents communs à $\mathcal{H}$ et D_6 ou D'_6.

Les centres O_i des huit sphères tangentes aux faces de chaque tétraèdre et les centres O'_i des huit sphères tangentes à ses hauteurs jouissent des propriétés suivantes : les quatre quadriques de révolution (équilatères) passant par les huit points O_i d'un tétraèdre *ont les quatre mêmes axes* pour tous les tétraèdres d'une famille, les quatre droites Δ_i ou Δ'_i ; les huit points O'_i *sont les mêmes* pour tous les tétraèdres d'une famille; ils forment avec le tétraèdre Θ (ou Θ') un *système desmique*; ils appartiennent aux paraboloïdes des normales de six génératrices d'un même système de $\mathcal{H}$.

La surface lieu des points à projections coplanaires sur les hauteurs *est la même* pour tous les tétraèdres d'une famille : c'est une surface du 3e ordre à quatre points doubles imaginaires, les sommets de Θ (ou Θ'); les plans podaires d'un point de cette surface par rapport aux hauteurs *sont parallèles* pour tous les tétraèdres de la famille et, plus généralement, les sphères podaires d'un point quelconque par rapport aux hauteurs *sont concentriques* pour tous les tétraèdres d'une famille.

Le réseau de quadriques déterminé par les huit points O'_i communs aux tétraèdres d'une famille a pour trace sur le plan de l'infini *le même réseau de coniques* que celui qui est déterminé par les huit points O_i d'un tétraèdre quelconque de la double famille. La hessienne Γ de ce réseau de coniques, courbe à l'infini de la surface lieu des points à projections coplanaires sur les hauteurs ou des surfaces lieux des points à projections coplanaires sur les faces est aussi le lieu des traces à l'infini des arêtes des tétraèdres et le *lieu des sommets des cylindres de révolution circonscrits* à ces tétraèdres. *Ce dernier lieu est donc commun à tous les tétraèdres de la double famille.*

(²) K. Rohn, *Leipziger Berichte*, 42, 1890, p. 208-244; *Die Raumcurve vierter Ordnung zweiter Species*.

GÉOMÉTRIE. — *Sur les surfaces convexes ouvertes à courbure intégrale* 4π [1]. Note [*] de Mme **Simone Gohier**, présentée par M. Joseph Pérès.

Cette Note définit une classe de surfaces convexes ouvertes dont la bande de bord est une développable. On démontre la rigidité globale pour ces surfaces, et la rigidité infinitésimale dans un cas particulier. On retrouve ensuite un théorème d'Alexandrov sur des surfaces T homéomorphes au tore.

Nous entendons par *surface convexe* tout domaine de l'enveloppe d'un corps convexe, c'est-à-dire contenant en même temps que deux points tous les points du segment qui les joint. Un *plan d'appui* a au moins un point commun avec la surface, celle-ci se situant d'un seul côté du plan. Par tout point d'une surface convexe lisse [2] passe un plan d'appui et un seul (plan tangent). La condition de convexité locale est K positif, K étant la courbure de Gauss.

1. On considère les surfaces convexes lisses S, ouvertes, dont l'image sphérique recouvre toute la sphère-unité s, une seule fois. On supposera pour simplifier que la surface n'a qu'un bord B, connexe. L'image sphérique b de B ne peut être une courbe enfermant une certaine aire non nulle, à cause de la représentation biunivoque de S sur s; c'est soit un arc de courbe parcouru un nombre pair de fois, soit un point. Dans ce dernier cas la surface est tangente à un plan tout le long du bord. Dans l'autre cas les plans tangents aux points de B ayant même image sphérique sont confondus, sinon, l'un d'eux recouperait S ce qui est impossible. La bande de bord est une développable convexe C, avec cette particularité qu'une génératrice g de C coupe B un nombre pair de fois ou lui est tangente; en ces points de contact la courbure de Gauss est nulle.

2. Lorsque C est un plan, S est infinitésimalement rigide [3] et globalement rigide, c'est-à-dire définie sans équivoque par son élément linéaire. Dans le cas général on peut aussi énoncer :

Théorème. — *Si deux surfaces* S *et* S′ *sont isométriques elles sont congruentes ou symétriques.*

---

[*] Séance du 6 juin 1955.

[1] La courbure intégrale d'une portion Δ de surface connexe de courbure, de Gauss K, d'éléments d'aire dS, est l'intégrale $\iint_\Delta (dS/K)$. D'après la formule de Gauss, cette intégrale est égale à $\iint_\delta ds$, où δ est la portion de sphère unité correspondant à Δ et ds l'élément d'aire de cette sphère.

[2] C'est-à-dire sans point conique et sans arête.

[3] E. Rembs, *Sitzungberichte Preuss. Ac. Phys. Math.*, 1930, p. 123-133; *Math. Z.*, 1952, n° 56, p. 271.

En effet : l'isométrie conservant la courbure géodésique, si l'on déroule sur un plan les courbes B et B', elles ont même longueur et même courbure aux points homologues, elles sont donc égales. Fermons les surfaces S et S' par les portions de C et C' intérieures à B et B'. D'après le théorème de A. V. Pogorelov ([4]) sur la rigidité globale des surfaces convexes, fermées quelconques, les surfaces fermées obtenues sont congruentes ou symétriques, il en est de même de S et S'.

3. Pour démontrer la rigidité infinitésimale dans le cas où C est un cylindre nous supposons $K > 0$ partout sur S (sauf peut-être en des points isolés). Il en résulte qu'une droite g ne peut avoir plus de deux points de rencontre avec B : en effet, si elle coupait B en quatre points p, q, r, s, le segment qr serait soit sur S, soit extérieur à S, ce qui contredit les hypothèses. Sur B, nous n'admettrons que deux points à K nulle : les points A et A' ayant pour images les extrémités de b, obligatoirement paraboliques. Dans la déformation, la figure développée sur un plan, formée par B et les génératrices de C, est invariable. Supposons que les génératrices conservent la direction du vecteur-unité u. Soient : $r + tz$ le rayon-vecteur après déformation, n le vecteur-unité de la normale à S, qui, après déformation, devient $n + t(y \wedge n)$, y étant le vecteur-rotation. D'après les remarques précédentes on a :

$$(ynu) = 0 \quad \text{et} \quad (zu) = 0.$$

Si l'on différentie la dernière égalité, en tenant compte de $dz = y \wedge dr$, on a

$$(y\, dr\, u) = 0,$$

de la première et de la dernière égalité il résulte que, sauf en A et A' où il est indéterminé, le vecteur y a la direction de u, et par suite l'intégrale de Blaschke $\int_B ry\, dy$ est nulle. S est donc infinitésimalement rigide.

4. Supposons qu'il existe une surface T, définie par A. D. Alexandrov ([5]), homéomorphe au tore, dont une partie à $K > 0$ (sauf peut-être en des points isolés) est de courbure intégrale 4π, l'autre à $K < 0$, séparées par deux courbes B et B' lisses connexes sur lesquelles $K = 0$. Le domaine défini par $K \geq 0$ est une surface S [A. D. Alexandrov ([5]), § 2 et 3] et, par conséquent, les plans tangents aux développables C et C' sont des plans d'appui de T. Les courbes de T, tangentes aux génératrices de C sont conjuguées de B. En tout point, sauf A et A' les directions conjuguées sont distinctes. Or $K = 0$ sur B et l'une des directions conjuguées est parabolique; ce ne peut être la direction de g, car aucune des courbes de T tangentes à g ne traverse le plan

---

([4]) *Définition univoque des surfaces convexes* (*Publication de l'Académie des Sciences de la R. S. S. d'Ukraine*, Kiev, 1952).

([5]) *Math. Sbornik*, 4, (46), n° 1, 1938.

d'appui, ce ne peut donc être que la direction de B. Si, en tous les points de B, C possède une direction parabolique distincte de ses génératrices, c'est qu'elle est plane. On retrouve ainsi un résultat d'Alexandrov :

THÉORÈME. — *Si la partie à courbure de Gauss positive d'une surface* T *a une courbure intégrale* 4π, *elle est séparée de la partie à courbure de Gauss négative par deux courbes contenues dans deux plans tangents à la surface.*

Si l'on forme une surface homéomorphe au tore à partie d'une surface S, à bords non plans, la courbure intégrale du domaine à $K > 0$ est supérieure à 4π mais ce domaine ne constitue pas une surface convexe au sens défini au début de cette Note.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Convergence faible et complète d'une suite* $\{F_n(x)\}$ *et de la suite associée* $\{G_n^{(p)}(x)\}$. Note de M. **Hans Loeffel**, présentée par M. Jacques Hadamard.

Soit $\{F(x)\}$ une fonction de distribution (f. d.) non nécessairement normée. Alors :

$$G^{(p)}(x) = \int_0^1 F\left(\frac{x}{\alpha}\right) d(\alpha^p) \qquad (0 < p \leq 1) \tag{1}$$

est encore une f. d. et l'on trouve

$$\begin{cases} x > 0: & G^{(p)}(x) = px^p \int_x^{\infty} \frac{F(u)}{u^{p+1}} du; \\ x < 0: & G^{(p)}(x) = p(-x)^p \int_{-\infty}^{x} \frac{F(u)}{(-u)^{p+1}} du. \end{cases} \tag{2}$$

THÉORÈME 1. — *Soit* $F_n(x)$ *une suite de f. d. convergente au sens faible* $(\xrightarrow{f})$ *vers une f. d.* $F(x)$, *alors*

$$G_n^{(p)}(x) \xrightarrow{f} G^{(p)}(x) \qquad \text{pour tout} \quad 0 < p \leq 1 \quad \text{et} \quad G^{(p)}(x)$$

se calcule par les formules (2).

THÉORÈME 2. — *Soit* $F_n(x)$ *une suite de f. d. tel qu'on a pour un certain p* $(0 < p \leq 1)$: $G_n^{(p)} \xrightarrow{f} G^{(p)}$, *alors* $F_n \xrightarrow{f} F$ *et* F *est déterminé par les formules* (2) *en tous ses points de continuité :*

$$x > 0 \quad F(x) = \frac{1}{p}[G^{(p)}(x)p - xG'^{(p)}(x)]. \tag{3}$$

La démonstration de ces théorèmes se base sur le lemme étendu de Helly-Bray après avoir effectué une intégration par parties. D'autre part la fonction $F(x)$ est bien déterminée par ([3]) si on la définit par exemple comme continue à gauche.

([1]) *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 1964.

Comportement à l'infini. — D'après (2) on trouve facilement

$$G_n^{(p)}(\pm\infty) = F_n(\pm\infty) \quad \text{et} \quad G^{(p)}(\pm\infty) = F(\pm\infty), \qquad (0 < p \leqq 1).$$

Les théorèmes 1 et 2 restent donc vrais si on remplace « convergence faible » par « convergence complète ».

Remarque. — Pour $p = 1$ on est dans le cas déjà annoncé. *Voir* (1).

OPTIQUE ÉLECTRONIQUE. — *Mesure de l'induction et de ses dérivées dans le plan de symétrie des lentilles magnétiques cylindriques.* Note de M. **Pierre Gautier**, présentée par M. Gaston Dupouy.

On montre que toutes les méthodes d'induction ou électrodynamiques qui emploient, pour l'étude des lentilles magnétiques de révolution, des bobines exploratrices de révolution, mobiles suivant leur axe et construites pour mesurer le champ *en un point de l'axe*, peuvent être utilisées *sans aucune modification* pour mesurer le champ *en un point du plan de symétrie* des lentilles cylindriques.

1° Le champ magnétique des lentilles électroniques puissantes occupe un volume très réduit : son intensité peut varier de zéro à la valeur maxima sur quelques millimètres. Malgé cela, nous avons pu mesurer l'induction B et ses dérivées $d\mathrm{B}/dx$, $d^2\mathrm{B}/dx^2$ sur l'axe $\mathrm{O}x$ des lentilles de révolution (objectifs de microscope électronique) au moyen de bobines exploratrices de *dimensions finies*. Ces bobines ont la symétrie de révolution autour de l'axe du champ, subissent une translation parallèle à cet axe (ou restent immobiles), et sont construites pour mesurer le champ *en un point* de l'axe au 4ᵉ ordre près (1), (2).

Nous allons montrer que *les mêmes bobines* permettent de mesurer B, $d\mathrm{B}/dx$ et $d^2\mathrm{B}/dx^2$, dans les mêmes conditions, *en un point du plan de symétrie des lentilles cylindriques*.

2° Soit $\overrightarrow{\mathrm{O}x}$ l'axe du champ, axe de symétrie pour le champ de révolution ou « axe » du plan de symétrie $z\mathrm{O}x$ pour le champ cylindrique. Soit (C) une spire de la bobine exploratrice, d'axe $\overrightarrow{\mathrm{O}x}$, de rayon r et d'abscisse x

a. Imprimons à (C) une translation parallèle à $\overrightarrow{\mathrm{O}x}$, de vitesse $\vec{v}$. La f. é. m. induite a pour valeur

$$(1) \qquad \mathcal{E} = \int_{\mathrm{C}} \left(\vec{\mathrm{B}}.\left[\vec{dl} \times \vec{v}\right]\right) = \int_{\mathrm{C}} \mathrm{B}_r v\, dl = vr \int_0^{2\pi} \mathrm{B}_r\, d\alpha.$$

Si (C) est immobile et si B varie dans le temps

$$(2) \qquad \mathcal{E} = -\frac{d}{dt}\int_{\mathrm{C}} \left(\vec{\mathrm{A}}.\vec{dl}\right) = -r\frac{d}{dt}\int_0^{2\pi} \mathrm{A}_\alpha\, d\alpha,$$

(1) P. Durandeau, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 366.
(2) P. Gautier, *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 684.

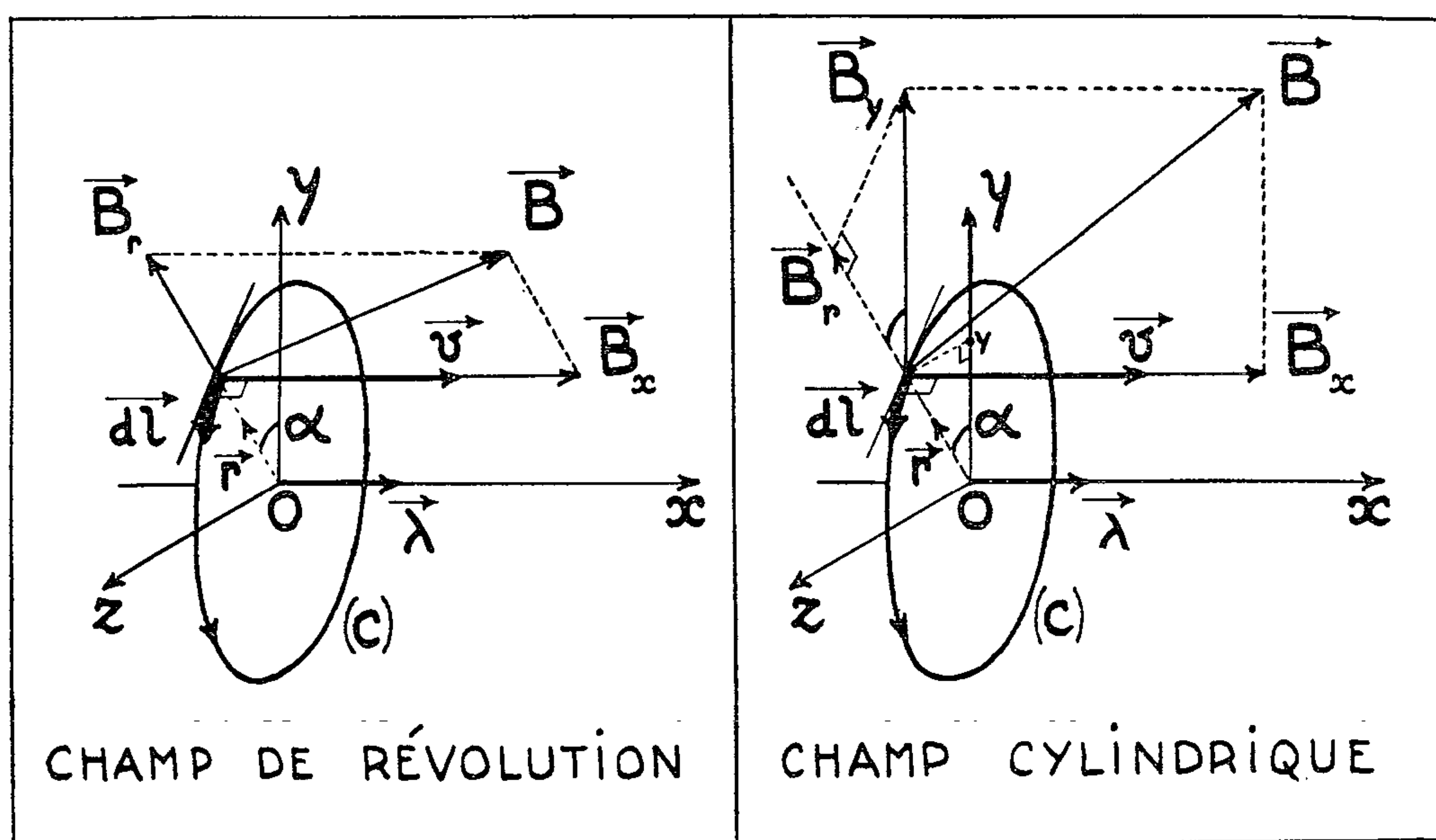
A_α étant la composante du potentiel vecteur $\vec{A}$ tangente à (C). Avec les symétries indiquées,

$$B_r = -\frac{\partial A_\alpha}{\partial r},$$

b. Supposons la spire immobile, parcourue par un courant électrique d'intensité I : elle est soumise à une force

$$\vec{F} = I\int_C [\vec{dl} \times \vec{B}] = -\vec{\lambda} I \int_C B_r\, dl = -\vec{\lambda} I r \int_0^{2\pi} B_r\, d\alpha, \tag{3}$$

$\vec{\lambda}$ désignant le vecteur unitaire de $\overrightarrow{Ox}$.



3° Considérons l'intégrale

$$J = \int_0^{2\pi} B_r\, d\alpha = -\int_0^{2\pi} \frac{\partial A_\alpha}{\partial r}\, d\alpha = -\frac{d}{dr}\int_0^{2\pi} A_\alpha\, d\alpha, \tag{4}$$

et les développements de B_r et B_y correspondant aux figures 1 et 2

$$B_r(x, r) = \frac{r}{2}\sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1} r^{2n}}{(2n+1)!} \frac{[2(n+1)]!}{[(n+1)!]^2 2^{2n+1}} \left(\frac{d}{dx}\right)^{2n+1} B(x, 0), \tag{5}$$

$$B_y(x, y) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1} y^{2n+1}}{(2n+1)!} \left(\frac{d}{dx}\right)^{2n+1} B(x, 0). \tag{6}$$

Substituons (5) et (6) dans (4) avec $y = r\cos\alpha$, $B_r = B_y \cos\alpha$ (*fig.* 2). Comme

$$\int_0^{2\pi} \cos^{2n+2}\alpha\, d\alpha = \frac{[2(n+1)]!}{[(n+1)!]^2} \frac{\pi}{2^{2n+1}}, \tag{7}$$

on trouve pour les deux types de champ *la même expression*

$$(8)\qquad J=\pi r\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-1)^{n+1}r^{2n}}{(2n+1)!}\,\frac{[2(n+1)]!}{[(n+1)!]^2 2^{2n+1}}\left(\frac{d}{dx}\right)^{2n+1}B(x,0).$$

D'après (1), (2) et (3), cette identité d'expression entraîne le résultat annoncé.

OPTIQUE. — *Fluctuations de la transparence locale d'un film photographique uniformément impressionné.* Note (*) de M. **Bernard Picinbono**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'auteur calcule le spectre lié aux fluctuations de transparence locale à partir d'un modèle théorique déjà étudié et compare le résultat avec un spectre obtenu expérimentalement.

1. Dans une Note précédente [1], à laquelle je renvoie pour les notations, j'ai étudié un schéma statistique destiné à fournir un modèle possible pour représenter les fluctuations de transparence, en fonction du point, d'un film photographique développé après avoir été uniformément impressionné. J'ai calculé les moyennes des deux premiers ordres relatives à la transparence T(M), considérée comme une fonction aléatoire stationnaire. Cette étude faisait intervenir une distribution de Poisson uniforme et de paramètre d et une fonction de répartition $p(r)$ pour les variables aléatoires R représentant les rayons des cercles. Je supposerai ici que ces rayons ne sont plus aléatoires, mais ont une valeur constante certaine r, de sorte que la fonction de répartition $p(x)$ est égale à 0 si $x<r$ et à 1 dans le cas contraire.

La transparence moyenne peut alors s'écrire

$$E\{T(M)\}=\exp[-m],\qquad \text{où}\quad m=\pi dr^2\quad\text{(densité photographique)}.$$

Pour calculer le spectre, il faut avoir la fonction de corrélation $\Gamma(l)$ correspondant à la fonction aléatoire $t(M)=T(M)-E\{T(M)\}$ et l'on a

$$\Gamma(l)=C(l)-[E\{T(M)\}]^2.$$

On trouve alors pour $\Gamma(l)$:

$$\Gamma(l)=\begin{cases}\exp[-m]\left\{\exp\left[\dfrac{-2m}{\pi}\left(\arcsin\dfrac{l}{2r}+\dfrac{l}{2r}\sqrt{1-\dfrac{l^2}{4r^2}}\right)\right]-\exp[-m]\right\} & \text{si}\quad l<2r,\\ 0 & \text{si}\quad l\geq 2r.\end{cases}$$

(*) Séance du 23 mai 1955.

(1) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2206.

Le spectre s'obtient en prenant la transformée de Fourier de $\Gamma(l)$,

$$\overline{T^2_{uv}} = \iint \Gamma(l) \exp[-2\pi i(ux+vy)]\, dx\, dy$$

qui s'écrit

$$A(\rho) = 2\pi \int_0^\infty \Gamma(l)\, l\, J_0[2\pi\rho l]\, dl \qquad \text{avec} \quad \rho^2 = u^2 + v^2.$$

J'ai effectué les calculs numériques en supposant $E\{T(M)\} = 0,5$ et pour trois valeurs de r ($r = 1,7$; $3,4$ et $5\,\mu$) (*fig.* 1). On voit sur cette figure que le spectre est sensiblement uniforme pour les faibles valeurs de ρr, ce qui correspond soit à des basses fréquences, soit à des rayons de grains très petits (tendance vers la corrélation microscopique).

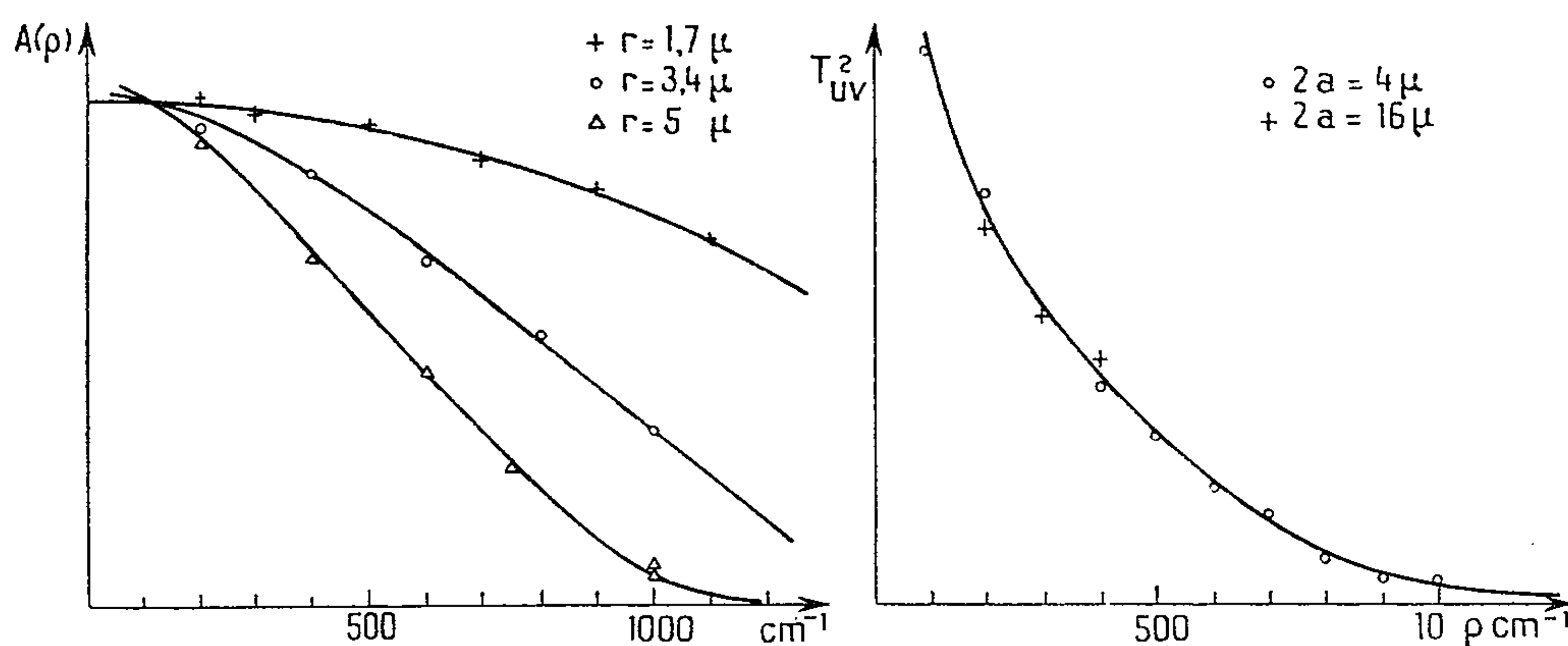


Fig. 1. Fig. 2.

2. Il est intéressant de comparer ces résultats avec l'expérience. Divers travaux ont été consacrés à l'étude expérimentale de $T(M)$ [2].

La figure 2 représente un spectre que j'ai obtenu expérimentalement à partir d'un film photographique courant. La méthode expérimentale consistait à faire défiler le film devant une petite tache lumineuse (quelques microns de diamètre). Les fluctuations du flux lumineux transmis, causées par le passage des grains, étaient transformées en fluctuations d'un courant électrique à l'aide d'un multiplicateur électronique. L'analyse harmonique de ce courant était faite à l'aide d'un analyseur du type L. Pimonow [3], et à partir des résultats de cette analyse harmonique on pouvait en déduire après calculs le spectre $A(\rho)$.

Le spectre expérimental a été obtenu à l'aide de deux taches de 4 et 16 μ de diamètre. On voit que la courbe expérimentale et la courbe théorique corres-

(2) P. Fellgett, *J. Opt. Soc. Amer.*, n° 4, 1953, p. 43 ; A. Blanc-Lapierre, B. Picinbono et M. Savelli, *Rapport au Congrès d'Optique*, Manchester, avril 1955 ; P. Croce et Mme Marquet, *Rapport au Congrès d'Optique*, Manchester, avril 1955.

(3) *Ann. des Télécommunications*, 4, n° 7, 1949.

pondant à $r = 5\ \mu$ ont des formes comparables. Les différences de forme sont surtout visibles dans le domaine des basses fréquences où la méthode expérimentale manque encore de précision.

Le modèle théorique fournit donc déjà une certaine approximation pour la distribution statistique des grains d'argent sur l'émulsion. Il serait sans doute possible de l'améliorer en introduisant une valeur aléatoire pour les rayons des cercles qu'on pourrait par exemple supposer obéir à une loi de Gauss.

OPTIQUE. — *Étude de la dispersion anomale de l'iodure de plomb*. Note (*)
de MM. **Serge Nikitine** et **Guy Perny**, présentée par M. Jean Cabannes.

Des lames monocristallines de PbI_2, perpendiculaires à l'axe présentent un spectre ordinaire composé d'une raie $\lambda = 4\,945$ Å se raccordant à un spectre continu de plus courte longueur d'onde. Dans la partie transparente du spectre, on observe un spectre cannelé dont les franges convergent vers le bord de l'absorption. On en a déduit la courbe de dispersion anomale de PbI_2.

Nous avons observé récemment aux très basses températures des raies d'absorption attribuées à l'exciton avec des lamelles de PbI_2 polycristallines (1). Nous avons pu produire depuis des lamelles monocristallines très minces perpendiculaires à l'axe du cristal. Le spectre d'absorption de ces lamelles (spectre ordinaire) débute par une raie intense située à environ $\lambda = 4\,945$ Å se confondant avec un spectre continu de plus courte longueur d'onde. Certaines lamelles particulièrement bonnes nous ont permis d'observer, dans la partie du spectre où elles sont transparentes, un spectre cannelé de lames minces. Mais ce spectre cannelé présente des franges qui ne sont pas régulièrement espacées comme d'habitude, mais convergent vers le bord du spectre d'absorption. Ce phénomène est naturellement dû à la dispersion anomale de PbI_2 dans cette partie du spectre et permet d'étudier celle-ci. Il n'y a pas lieu d'espérer de cette étude une grande précision, mais étant donné le manque d'informations que l'on a à ce sujet, elle présente néanmoins un intérêt certain.

Le phénomène est déjà très marqué à la température ordinaire. Nous l'avons étudié à la température de N_2 en ébullition à laquelle le bord du spectre d'absorption est beaucoup plus net et les franges plus visibles. Le positif du spectre cannelé et l'enregistrement du négatif sont reproduits sur les figures 1 et 2.

Nous avons mesuré les longueurs d'onde λ_i des franges brillantes et calculé les retards optiques moyens

$$\bar{\delta} = 2e\bar{n}_i = \frac{\lambda_i - \lambda_{i+1}}{\lambda_{i+1} - \lambda_i},$$

(*) Séance du 6 juin 1955.

(1) S. Nikitine et G. Perny, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 64.

e étant l'épaisseur de la lame. De même, nous avons calculé les retards optiques moyens $\bar{\delta}'_i$ à partir des franges noires.

Le calcul de n nécessite la connaissance de e. Des mesures au moyen d'un microscope pour l'étude d'émulsions nucléaires ne nous ont pas permis d'obtenir une précision suffisante, e étant de l'ordre de 2 μ, de sorte que nous n'avons pas pu calculer en valeur absolue les indices. Nous avons également essayé de mesurer l'indice par la méthode de comparaison avec des liquides d'indices élevés, mais il semble que ces liquides attaquent les cristaux. Nous nous proposons de poursuivre cette étude en mesurant pour une longueur d'onde n. Ceci permettrait de tracer la courbe complète de dispersion anomale.

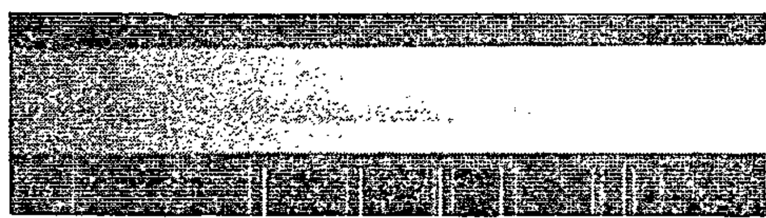


Fig. 1 - Spectre cannelé d'une lame mince de PbI^2 à 77°K.

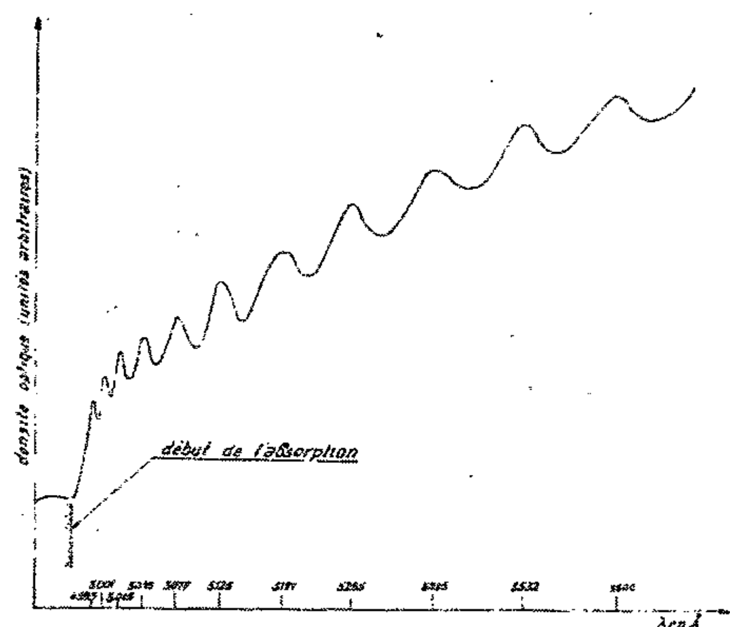


Fig. 2 - Spectre cannelé d'une lame mince de PbI^2 à 77°K. (Courbe densitométrique d'un négatif).

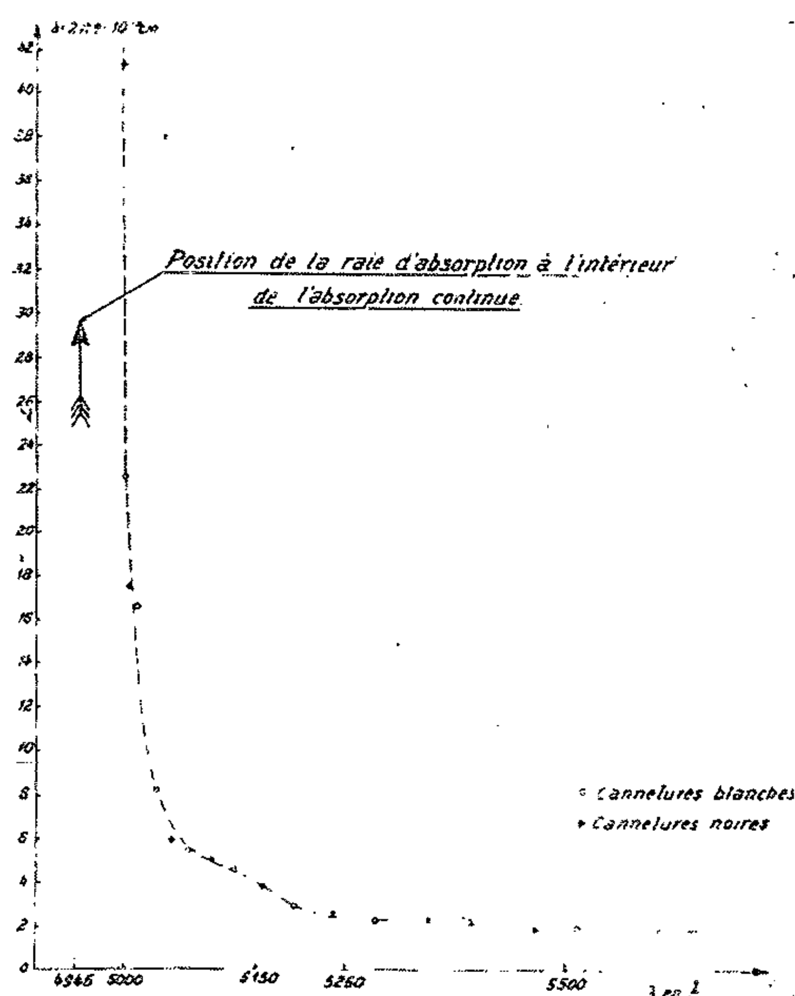


Fig. 3 - Dispersion anormale de PbI^2

Nous nous sommes contentés en attendant de tracer une courbe de dispersion en portant les valeurs de $\bar{\delta}_i$ (points) et $\bar{\delta}'_i$ (croix) en fonction des longueurs d'onde moyennes correspondantes. La courbe de dispersion ainsi obtenue est portée sur la figure 3. Elle présente un petit accident vers $\lambda = 5150$ Å que nous sommes enclins à considérer comme réel.

Cette courbe de dispersion est naturellement très différente d'une courbe de Lorentz ou de Drude. En effet, ces courbes bien connues sont relatives à un ensemble fini de raies discrètes. Mais nous avons vu que le spectre d'absorption ordinaire de PbI_2 comporte un bord net qui englobe une raie intense et une

absorption continue s'étendant aux plus courtes longueurs d'onde. Cette circonstance rapproche notre cas de celui étudié par H. Kallmann et H. Mark [2] et H. Hönl [3]. L'interprétation théorique de la courbe de dispersion obtenue fera l'objet d'une prochaine publication.

SPECTROSCOPIE. — *Perturbation du spectre d'absorption dans l'ultraviolet proche de la vapeur de benzène par des gaz étrangers comprimés jusqu'à* 1 000 kg/cm². Note de M. **Boris Oksengorn**, présentée par M. Jean Cabannes.

On étudie l'action perturbatrice de gaz étrangers comprimés sur le spectre d'absorption ultraviolet de la vapeur de benzène. On trouve un déplacement faible vers le rouge. On discute l'action des forces intermoléculaires.

On sait que le système de bandes donné par la vapeur de benzène dans la région du proche ultraviolet correspond à la transition électronique interdite ${}^1A_1g \rightarrow {}^2B_2u$ [1], [2], qui apparaît grâce à la distorsion de la molécule due aux vibrations du type E_g^+. Il se compose de plusieurs groupes possédant chacun une structure fine de vibration.

Il était intéressant d'étudier les déformations apportées à ce système de bandes par la présence de gaz comprimés pour avoir quelques vues sur les interactions moléculaires.

Nous avons utilisé un appareillage déjà décrit [3]; nous avons opéré sur de la vapeur de benzène, à une pression de l'ordre de 30 mm de Hg, perturbée par l'azote et l'argon sous pression, à la température de 20° C.

Les effets de déformation sur le système de bandes sont les suivants :

a. Disparition progressive de la structure fine de vibration des différents groupes de bandes;

b. Faible déplacement vers le rouge de tout le système;

c. Faible élargissement des bandes.

Avec un spectrographe qui donne une dispersion moyenne de 8 Å/mm dans la région 2 600-2 300 Å, nous avons mesuré le déplacement des bandes les plus intenses, celles de la série A_n^0. La figure 1 donne les déplacements pour l'azote et l'argon en fonction de la densité relative de ces gaz exprimée en amagats.

Dans la limite d'une erreur relative de 5 %, on voit que les points expérimentaux s'alignent bien sur une droite, pour chaque cas considéré.

(2) *Ann. Phys.*, 82, 1927, p. 585.
(3) *Z. Phys.*, 84, 1933, p. 1.

(1) Sponer, Nordheim, Sklar et Teller, *J. Chem. Phys.*, 7, 1939, p. 207.
(2) A. L. Sklar, *Rev. Mod. Phys.*, 14, 1942, p. 232-245.
(3) S. Robin, *Thèse*, Paris, 1951.

On remarque que l'effet perturbateur est plus considérable pour l'azote que pour l'argon; de plus, toutes les bandes de la série A_n^0 étudiées sont déplacées vers le rouge avec le même $\Delta\lambda$.

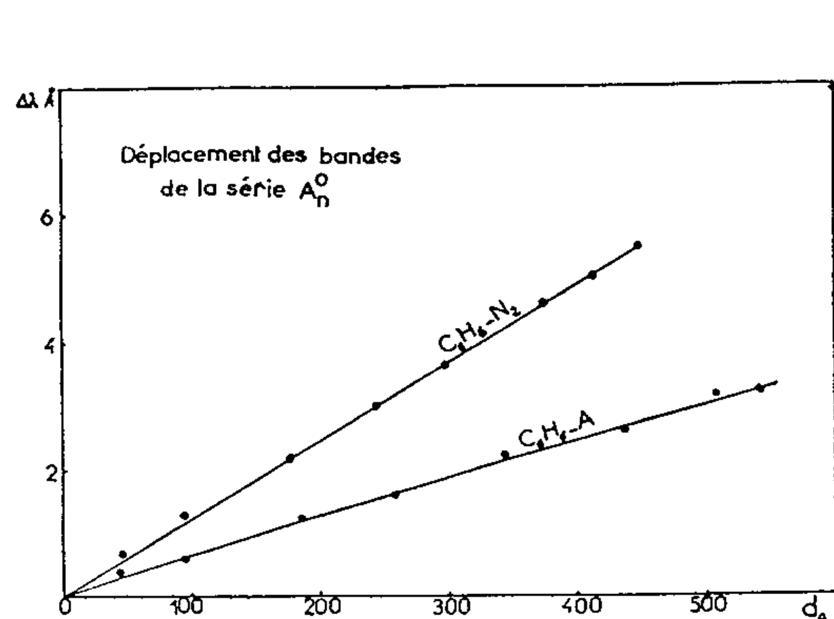


Fig. 1.

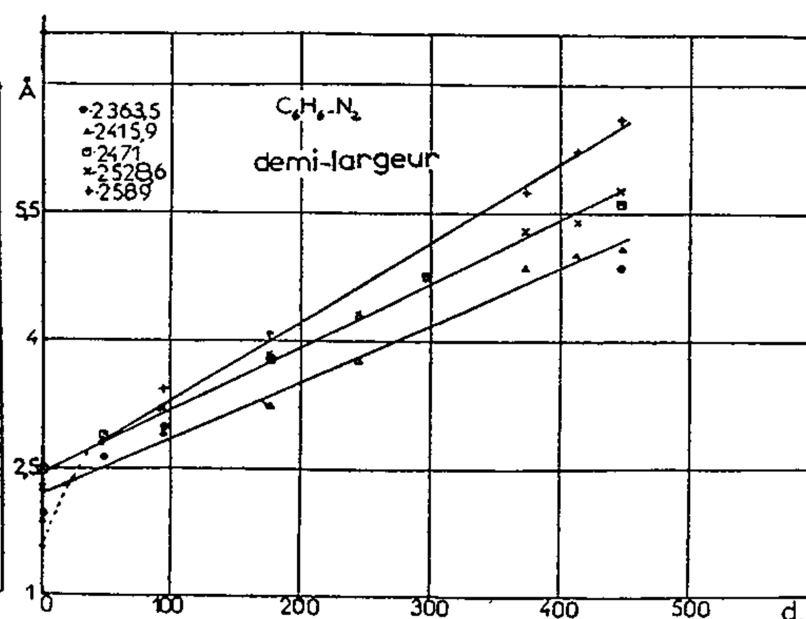


Fig. 2.

Les figures 2 et 3 donnent les largeurs des bandes de la série A_n^0 en fonction de la densité relative des gaz compresseurs. Dans la limite des erreurs d'expérience on peut considérer que leur loi de variation est linéaire.

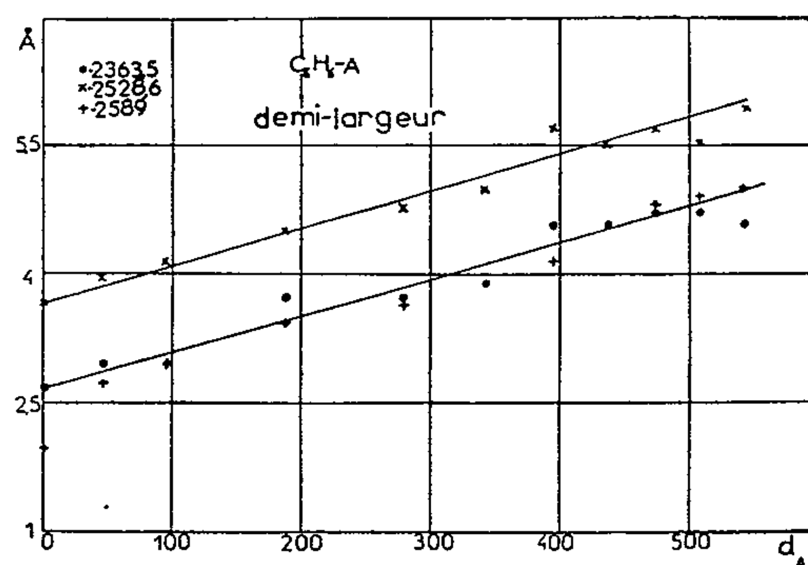


Fig. 3.

La perturbation par l'azote comprimé est beaucoup plus forte que celle due à l'argon. Nos résultats montrent que l'action des forces intermoléculaires perturbatrices est faible, à l'opposé de ce qui a été trouvé pour les atomes alcalins (3). Ces résultats, de plus, sont analogues à ceux trouvés par Sambursky et ses collaborateurs (4) sur la vapeur de benzène pure. Ces derniers auteurs discutent pour savoir si le déplacement des bandes, quand on passe de la vapeur au liquide, est dû réellement aux forces intermoléculaires, ou si, selon P. Kronenberger (5), ces dernières ne modi-

(4) S. Sambursky, A. Halperin et H. Henig, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1953, p. 2041-2044.

(5) *Z. f. Physik*, **63**, 1930, p. 494.

fieraient pas plutôt les intensités relatives des bandes, ce qui donnerait un déplacement apparent.

Il est probable, d'après nos expériences, que le déplacement dû aux forces intermoléculaires est réel, mais très faible. Dans les expériences de Sambursky la pression atteinte est trop petite pour que l'on puisse voir un déplacement des bandes. Leur interprétation qui fait intervenir le facteur de Boltzmann est probablement correcte, mais dans le passage liquide-vapeur il est peu vraisemblable que le déplacement des bandes ne dépende que de ce facteur; il devrait être directement lié à l'action des forces intermoléculaires.

Dans une prochaine publication, nous étudierons d'autres expériences faites sur le benzène liquide comprimé, ce qui nous permettra de préciser notre point de vue sur le problème de l'action des forces intermoléculaires.

PHYSIQUE DE L'ÉTAT SOLIDE. — *Effets des déformations élastiques sur la supraconductibilité.* I. *Cas de l'étain.* Note (*) de M. **Claude Grenier**, présentée par M. Jean Cabannes.

La variation ΔH_c du champ critique, sous l'effet de déformations élastiques, a été étudiée en fonction de la température. En première approximation, l'effet varie, en fonction de la température d'une manière semblable à l'effet isotopique. Il présente aussi une anisotropie très marquée liée aux déformations élémentaires dans les trois directions principales du cristal.

L'étain cristallise dans le système quadratique et nous définirons l'effort mécanique par rapport aux axes cristallographiques par les coordonnées semi-polaires p, θ, φ. p, valeur algébrique de l'effort, $p > 0$ en pression, $p < 0$ en traction; θ, angle de la direction de l'effort avec l'axe quaternaire OZ et φ, angle azimutal.

La courbe donnant le champ critique de l'étain en fonction de la température $H_c(T)$ est légèrement déplacée par application d'un effort. La nouvelle courbe critique devient $H_c(T, p, \theta, \varphi) = H_c(T) + \Delta H_c(T, p, \theta, \varphi)$. En nous plaçant à une température fixe donnée T, nous avons déterminé expérimentalement la valeur ΔH_c en fonction des différents paramètres T, p, θ, φ.

Résultats. — 1° Pour tous les cristaux étudiés, aux erreurs d'expérience près, l'effet ΔH_c est proportionnel à l'effort. Par la suite nous rapporterons l'effet à un effort de 1 kg/cm²,

$$\delta(T, \theta, \varphi) = \left(\frac{\Delta H_c}{p}\right)_T = \frac{\partial H_c}{\partial p}.$$

2° L'influence de l'angle φ est négligeable. L'écart moyen à 2,10° K, est de l'ordre de

$$\delta(\theta = 90°, \varphi = 0°) - \delta(\theta = 90°, \varphi = 45°) \approx -3 \pm 5 . 10^{-4} \text{ œrsted/kg/cm}^2.$$

(*) Séance du 6 juin 1955.

3° L'effet est fonction de la température. Dans la figure 1 les résultats sur quatre cristaux différents sont donnés en fonction du champ magnétique critique H_c (quelques valeurs correspondantes de températures sont données en abscisses). Il y a diminution de l'effet avec la température.

La théorie thermodynamique (¹) fait intervenir deux termes : $\beta = \Delta U_0$, énergie d'activation entre phase normale et supraconductrice et γT, chaleur spécifique électronique de la phase normale. Les courbes pointillées correspondent à des variations de β seul, les valeurs de $\Delta\beta$ étant choisies pour s'accorder avec les points expérimentaux. On peut estimer que la variation $\Delta\gamma/\gamma$ est de l'ordre de $(1/10 \pm 1/8)(\Delta\beta/\beta)$, variation que l'on négligera par la suite. On peut donc conclure que les déformations des monocristaux influent principalement sur l'énergie d'activation β. Une conclusion analogue avait déjà été obtenue dans le cas d'un polycristal d'étain sous traction (²), (³). De même, l'effet de pression hydrostatique (⁴), (⁵) suggère la même conclusion. L'effet isotopique lui aussi ne joue que sur l'énergie d'activation β (⁶).

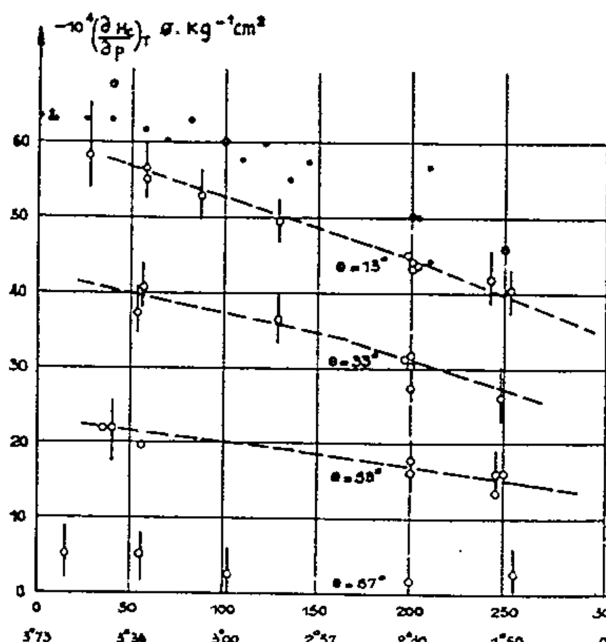


Fig. 1.

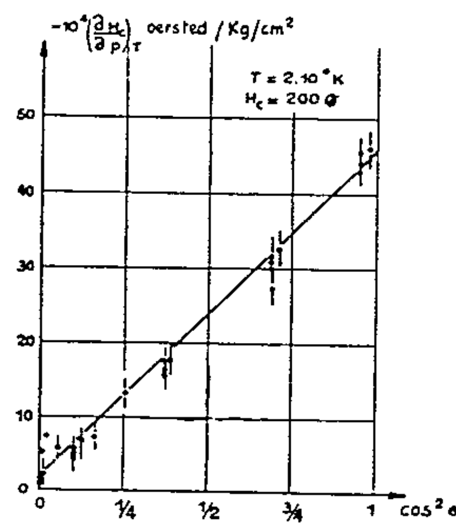


Fig. 2.

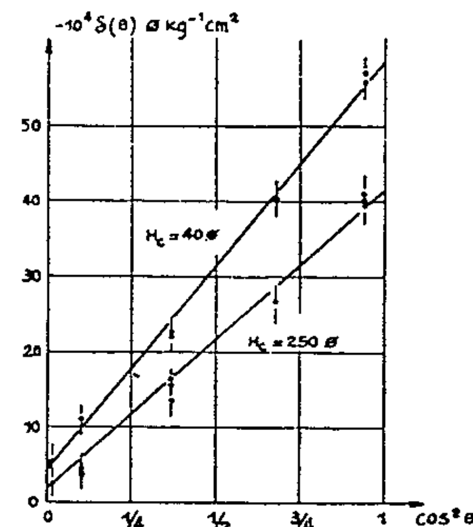


Fig. 3.

4° L'effet présente une grande anisotropie (⁷). Les valeurs de $-10^4\delta(\theta)$ sont portées en fonction de $\cos^2\theta$, pour $T = 2,10°K$ ($H_c = 200$ Ø) dans la figure 2, et pour $T = 1,50°K$ ($H_c = 250$ Ø) et $T = 3,45°K$ ($H_c = 40$ Ø) dans la figure 3. On remarque dans chaque cas une dépendance linéaire de l'effet par rapport à $\cos^2\theta$. On peut exprimer l'effet par une relation de la forme

$$\Delta H_c = k_1(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) + k_3\varepsilon_{zz},$$

(¹) P. L. BENDER et C. J. GORTER, *Physica*, 18, 1952, p. 597.

(²) G. GRENIER, R. SPÖNDLIN et C. S. SQUIRE, *Physica*, 19, 1953, p. 833-840.

(³) C. S. SQUIRE, *Progress in low temperature Physics*, 1, 1953, p. 151.

(⁴) KAN, LAZAREV et SUDOVSTOV, *J. Exp. Th. Phys.*, 18, 1948, p. 825.

(⁵) M. D. FISKE, Communication privée.

(⁶) *Voir* par exemple, B. SERIN, *Progress in low temperature Physics*, 1, 1955, p. 142.

(⁷) C. GRENIER, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2300.

où ε_{xx}, ε_{yy}, ε_{zz} sont les déformations élémentaires principales du cristal. Une telle relation rend compte des différentes propriétés trouvées : *a.* proportionnalité de l'effet à l'effort; *b.* indépendance par rapport à l'angle φ et effet nul du cisaillement de torsion; *c.* cette relation peut s'écrire sous la forme

$$\delta(\theta) = [k_1(s_{11}+s_{12}) + k_3 s_{31}]\sin^2\theta + (2k_1 s_{13} + k_3 s_{33})\cos^2\theta$$

et fait apparaître ainsi la loi de dépendance à $\cos^2\theta$; *d.* enfin, l'effet de pression hydrostatique δ_H peut être déduit d'une telle relation et l'on obtient

$$\delta_H = \delta(0^\circ) + 2\delta(90^\circ),$$

effectivement, les valeurs de δ_H calculées ainsi (points cerclés, *fig.* 1) sont en bon accord avec les résultats expérimentaux de M. D. Fiske [points, (*fig.* 1)].

Les valeurs du rapport $k = k_3/k_1$ sont voisines de la valeur 2,8.

Dans le critère de supraconductibilité de Born et Cheng, les sommets des zones de Brillouin jouent un rôle particulier. Nous avons remarqué que la distance moyenne des sommets de premières zones de l'étain $\overline{K}$ donnent aussi une anisotropie de déformation k' de l'ordre de 2,8, conduisant à la relation $-\Delta\beta/\beta \approx 40\,\Delta\overline{K}/\overline{K}$.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Diffusion des rayons γ du ^{60}Co par le champ électrique des noyaux.* Note (*) de MM. **Philippe Eberhard** et **Lazare Goldzahl**, présentée par M. Francis Perrin.

On donne les sections efficaces de diffusion cohérente des rayons γ du ^{60}Co dans le plomb, l'uranium et l'étain. On justifie la précision des résultats, qui mettent en évidence la diffusion par le champ électrique des noyaux.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons décrit notre méthode de mesure de la diffusion cohérente et donné les premiers résultats. Avec la même méthode, nous avons effectué de nouvelles mesures avec le plomb, l'uranium et l'étain, en employant un sélecteur à quatre canaux.

Résultats. — L'ensemble de nos résultats figure dans le tableau ci-dessous. Nous donnons les sections efficaces σ de diffusion cohérente des γ de 1,33 MeV, ainsi que les rapports de ces sections efficaces pour des γ de 1,17 et 1,33 MeV dans le plomb.

Angle de diffusion.	35° ± 5°.	50° ± 3°.	70° ± 5°.	90° ± 5°.	115° ± 7°.	136° ± 7°.
σ_U en mb/st (%)..	6,1 ± 20	1,20 ± 20	0,45 ± 20	0,24 ± 20	0,23 ± 20	–
σ_{Pb} en mb/st (%).	3,8 ± 20	0,58 ± 20	0,139 ± 20	0,135 ± 20	0,104 ± 20	0,113 ± 20
σ_{Sn} en mb/st (%).	$\leq$ 0,53	0,030 ± 50	0,011 ± 30	0,0085 ± 20	0,0113 ± 20	–
$\frac{\sigma_{1,17}}{\sigma_{1,33}}$ dans Pb.....	–	8 ± 2	6,5 ± 2	–	1,9 ± 0,4	–

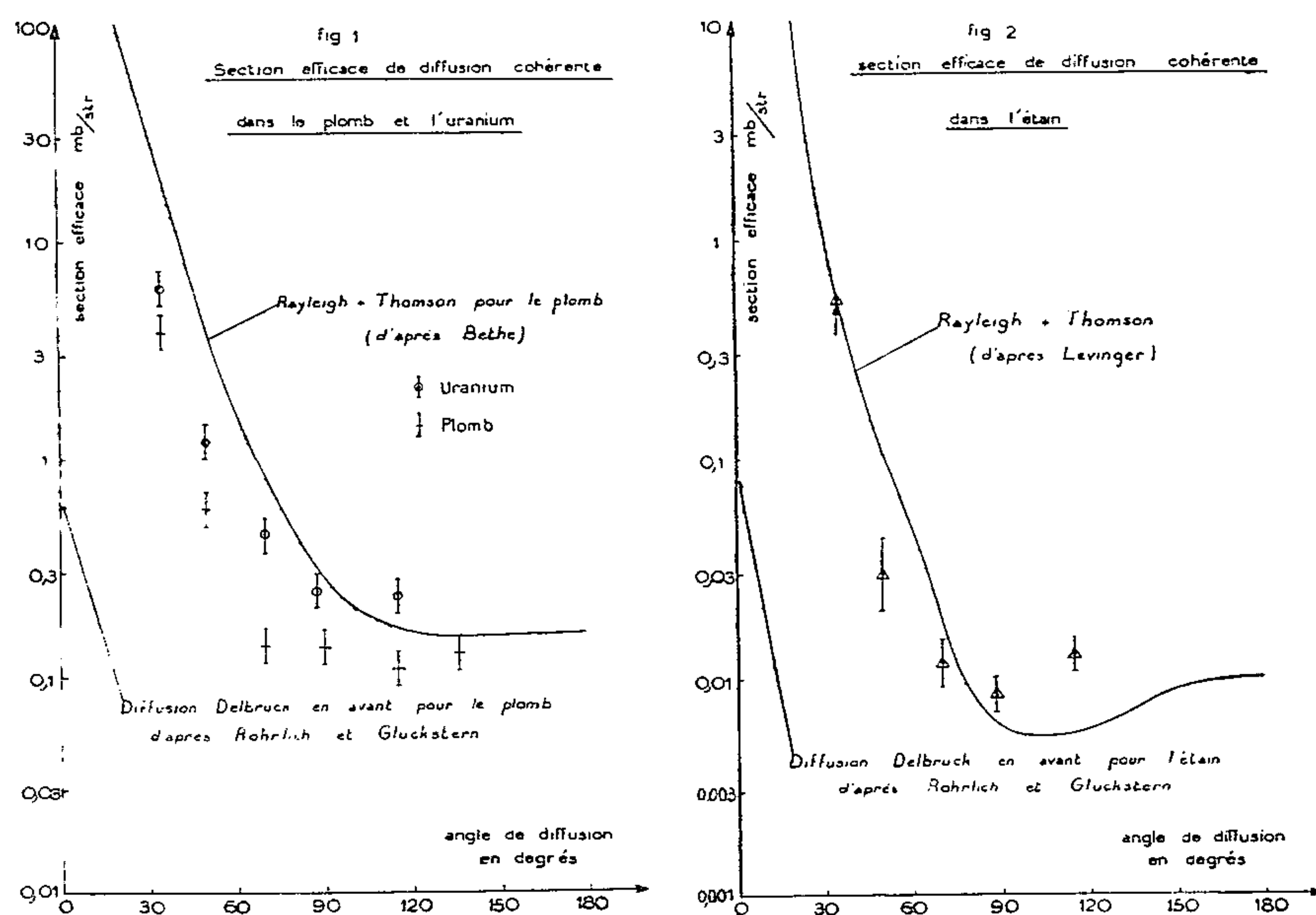
(*) Séance du 6 juin 1955.

([1]) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 965.

Précision sur la méthode et les erreurs. — Les définitions angulaires du tableau ont été déterminées à partir de la définition géométrique des faisceaux. L'incertitude sur l'angle de diffusion effectif est inférieur à $\pm 3^{\circ}$ pour tous les angles.

Notre méthode [1] consiste à comparer le spectre d'impulsions produit par les γ d'une petite source de ^{60}Co à celui des γ diffusés par une cible. Nous donnons un résultat lorsque, dans trois canaux au moins de notre sélecteur, les spectres ont été proportionnels à 15 % près. Les défauts de proportionnalité fournissent la plus grande part des erreurs attribuées aux sections efficaces. Les différences dans l'irradiation des divers points d'une cible introduisent des corrections inférieures à 2 %. Avec l'uranium, nous avons tenu compte de la radioactivité des cibles.

Le rapport entre la diffusion cohérente de 1,17 et 1,33 MeV dans le plomb se mesure au moyen de solutions de nitrate de plomb par la méthode exposée dans la Note précédente [1].



Remarques sur les résultats. — Nous avons répété certaines mesures en changeant la géométrie, l'épaisseur des « filtres » de plomb ou des cibles. Pour le plomb, à 70°, nous avons trouvé successivement 0,137, 0,142 et 0,139 mb/st; à 115°, 0,102 et 0,106 mb/st. La convergence de ces mesures ne nous permet pas de diminuer l'erreur attribuée à ces sections efficaces, car on ne peut exclure l'éventualité d'une erreur systématique. Toutefois, il se peut que la précision de nos résultats soit meilleure que celle indiquée. Nous avons effectué deux mesures avec l'uranium sous 50°. La première a donné 1 mb/st; la seconde, qui nous semble meilleure, 1,2 mb/st. Pour l'étain à 115°, nous

avons obtenu 0,0106, puis 0,0118 mb/st; à 90°, 0,0077 puis 0,0092 à 50°, d'abord une borne $\sigma \leqq 0,045$ mb/st, puis une valeur 0,030 mb/st. A 35°, nous n'avons trouvé qu'une borne $\sigma \leqq 0,53$ mb/st.

Discussions des résultats. — Pour les angles $< 90°$, les sections efficaces de diffusion cohérente dans le plomb et l'étain sont beaucoup plus petites que la somme des effets Thomson et Rayleigh calculés par H. Bethe (²) et J. S. Levinger (³). Si l'on accorde quelque validité à ces calculs, il faut admettre l'existence d'une troisième composante avec phase destructive par rapport aux deux premières. Les effets Thomson et Rayleigh de l'uranium doivent être plus importants que ceux du plomb. Pour les angles $< 90°$, les sections efficaces totales sont dans l'uranium inférieures aux effets Thomson et Rayleigh calculés par Bethe pour le plomb. On en déduit de même l'existence d'une troisième composante. Le rapport entre la diffusion cohérente à 1,17 et 1,33 MeV dans le plomb, grand pour 50 et 70° devient petit pour 115°. Il paraît difficile d'admettre que les effets Rayleigh et Thomson, en phase (⁴), varient aussi rapidement pour 50 et 70°, d'autant plus que pour 115° ce rapport est de 1,9 seulement. Ceci rend nécessaire également l'introduction de la troisième composante en interférence destructive. Cette conclusion est indépendante des calculs théoriques de Bethe et Levinger.

Il est extrêmement improbable que la résonance nucléaire, écartée par J. S. Levinger (⁵), intervienne à la fois pour le plomb, l'uranium et l'étain. En outre, cette diffusion n'aurait pas cette prépondérance vers l'avant que tous nos résultats mettent en évidence.

Il est donc raisonnable d'interpréter cette troisième composante comme étant la diffusion par le champ électrique du noyau. Toutefois, si les calculs de Bethe sont valables, la troisième composante doit être supérieure, pour les petits angles de diffusion, à la valeur de 0,6 mb/st calculée par F. Rohrlich et R. L. Glückstern (⁶) pour le plomb.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Comparaison des sections efficaces de fission pour les neutrons thermiques de* ^{233}U et ^{239}Pu. Note de MM. **Jean-Michel Auclair, Claude Breton, Pierre Hubert, René Joly** et **Jean Tachon**, présentée par M. Francis Perrin.

Des dépôts de ^{233}U et de ^{239}Pu ont été comparés dans une chambre à fission et par comptage α. On en déduit que le rapport entre les sections efficaces de fission de ^{233}U et de ^{239}Pu dans un spectre maxwellien à la température ordinaire est égal à $0,626 \pm 1\%$.

(²) Communication privée à R. R. Wilson.
(³) *Phys. Rev.*, 87, 1952, p. 972.
(⁴) P. B. Moon, *Proc. Phys. Soc.*, 63, 1950, p. 1189.
(⁵) *Phys. Rev.*, 84, 1951, p. 523.
(⁶) *Phys. Rev.*, 86, 1952, p. 1.

Principe des mesures. — Les mesures ont consisté dans la comparaison de plusieurs sources de ^{233}U et de ^{239}Pu dans une chambre à fission, double, traversée par un faisceau de neutrons issu de la pile de Saclay. La quantité de matière contenue dans chacune de ces sources est ensuite mesurée par comptage de l'activité α dans un compteur à angle solide défini.

Mesures en fission. — La chambre utilisée permet de compter simultanément les fissions produites dans deux dépôts de mêmes dimensions, disposés dos à dos. Ces dépôts préparés électrolytiquement au Service du Plutonium du Commissariat à l'Énergie atomique possèdent une densité superficielle inférieure à 25 $\mu g/cm^2$. Les mesures ont été faites en faisant traverser la chambre par un faisceau de neutrons aussi uniforme que possible.

Les impulsions sont amplifiées et comptées en utilisant le matériel électronique standard du Commissariat à l'Énergie atomique (amplificateur à 2 Mc). Nous avons constaté que le plateau de discrimination était excellent, permettant de compter les fissions avec une efficacité supérieure à 0,995. L'effet de l'absorption des neutrons par les supports est éliminé par retournement de la chambre.

La proportion de fissions provoquées par les neutrons non thermiques est mesurée en plaçant une feuille de cadmium devant la chambre.

Une correction à été faite pour tenir compte de la présence de 45 % d'uranium naturel dans ^{233}U.

Mesure de l'activité α. — Pour cette mesure, nous avons utilisé un compteur proportionnel à angle solide défini qui a l'avantage de minimiser les effets dus à la rétrodiffusion et à l'absorption puisque l'on n'admet dans le volume de comptage que les particules sortant quasi normalement au plan de la source. Étant donné les valeurs admises dans le cas de comptage en géométrie 2π avec une épaisseur de source légèrement plus forte [1], nous avons admis que ces effets étaient négligeables.

Le rapport des périodes de désintégration α a été pris égal à

$$\frac{TPu}{TU} = 0,150 \pm 0,001 \quad (^2).$$

Nous avons calculé d'après les durées d'irradiation subies que les mesures n'étaient pas faussées par la présence des émetteurs α ^{234}U, ^{238}Pu et ^{240}Pu formés dans la pile par réaction secondaire. Ce résultat a été contrôlé dans la mesure du possible, par spectrométrie α [3].

Résultats. — Nous avons utilisé au total deux sources de ^{233}U et quatre sources

(1) E. COTTON, A. LEVÊQUE et R. COHEN, *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 109.

(2) J. M. HOLLANDER, I. PERLMAN et G. T. SEABORG, *Rev. Mod. Phys.*, 25, 1953, p. 469.

(3) Mesures faites à Saclay par M. Valladas.

de ^{239}Pu, ce qui nous a donné huit valeurs différentes du rapport $\sigma_f\,^{233}U/\sigma_f\,^{239}Pu$ dans un spectre Maxwellien. Ces valeurs sont portées dans le tableau suivant :

^{233}U.	^{239}Pu........	A.	B.	C.	D.
1		0,632	0,655	0,629	0,627
2		0,623	0,657	0,625	0,623

On constate que les résultats sont concordants dans les limites de la précision calculée à l'exception de ceux qui font intervenir la source PuB.

La seule explication possible à cette différence consiste à admettre une pénétration du Pu dans des anfractuosités du support. Ce défaut affecterait davantage le comptage des produits de fission qui s'effectue en géométrie 2π, ce qui est en accord avec le sens de la différence observée.

Étant donné que la source aberrante est très inhomogène, il semble justifié de l'éliminer et d'admettre la valeur moyenne $(\sigma_f\,^{233}U/\sigma_f\,^{239}Pu)_{max} = 0{,}626 \pm 1\ \%$.

Connaissant : la valeur $(\sigma_f\,Pu)$ 2 200 m $= 750 \pm 15$ barns ([4]), la forme du spectre utilisé ([5]), et la loi de variation avec l'énergie de σ_f Pu et σ_f U ([6]), on en déduit :

$$(\sigma_f\,^{233}U)_{maxw} = 459 \pm 14 \text{ barns},$$
$$(\sigma_f\,^{233}U)\ 2\,200\text{ m} = 518 \pm 16 \text{ barns}.$$

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *L'accélérateur de particules à 1 million de volts de Lyon, utilisé en générateur de neutrons.* Note de MM. **Pierre Leuba, Raymond Salin, Jean Thibaud** et **Pierre Verzaux**, présentée par M. Maurice de Broglie.

Nous avons indiqué antérieurement ([1]) les résultats obtenus avec l'accélérateur de particules à haute tension, installé à Lyon pour les études de transmutations nucléaires, en alimentant la source ionique de Cockroft en hydrogène ordinaire (réactions nucléaires à protons sur les éléments légers). Nous indiquerons maintenant les résultats plus récents de nos études, en alimentant la source ionique en hydrogène lourd et, plus spécialement, le rendement de l'accélérateur utilisé en générateur de neutrons.

a. Le faisceau de deutérons. — L'analyse de masse du faisceau après séparation au spectromètre magnétique, montre les pics correspondant à H, D, HD et D^2, la proportion de D étant de 0,3 de l'ensemble. Le débit du tube en deutérons est d'environ 60 à 70 μA sous 500 keV (condition

(4) *A. E. C. U.*, 2040, supplément n° 3.

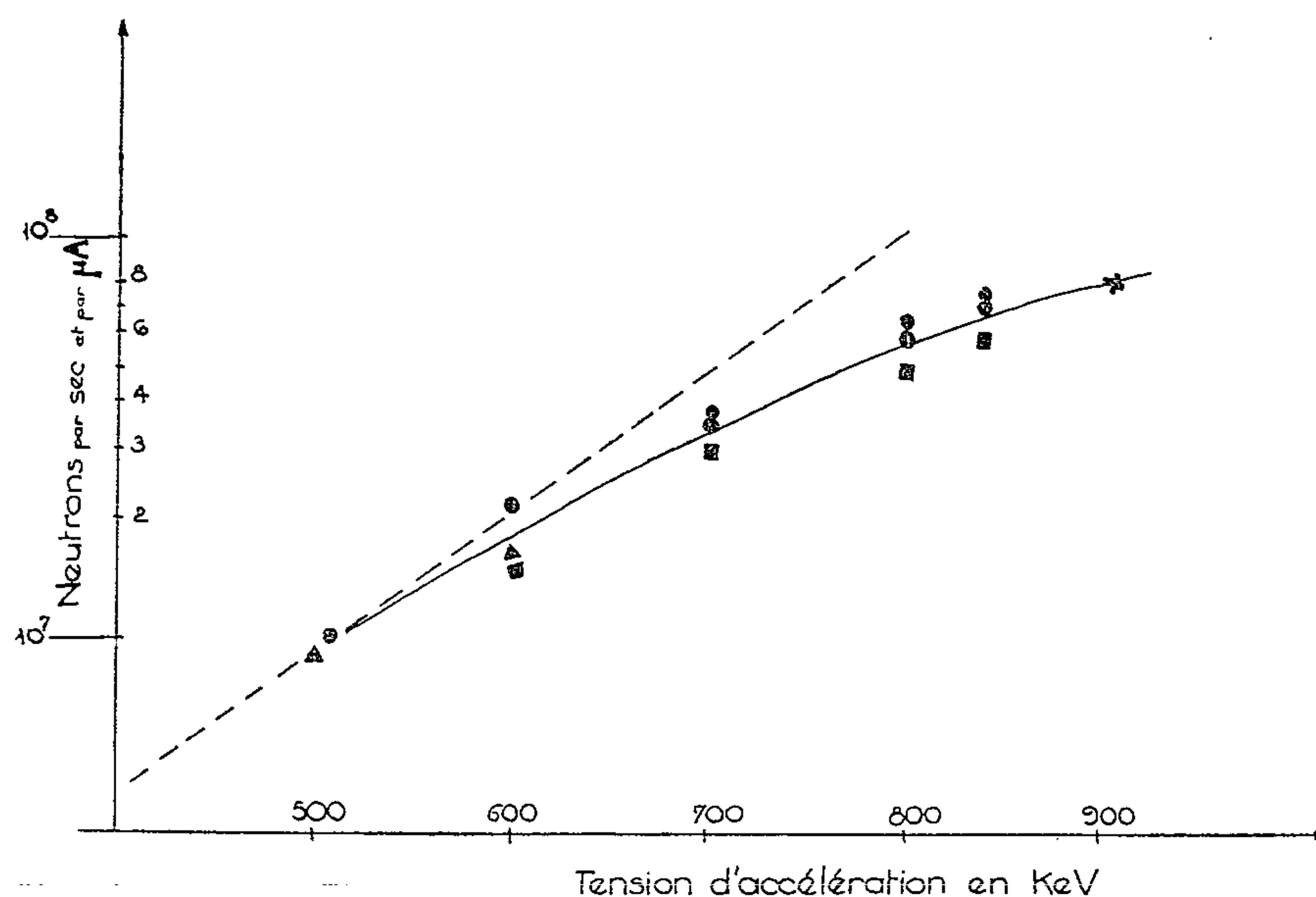
(5) M. Galula, B. Jacrot et F. Netter, *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 59.

(6) G. Vendryes, P. Hubert et J.-M. Auclair, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1034; *Journal of Nuclear Energy* (à paraître).

(1) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1483.

optima de focalisation) et descend à 40 μA au-dessus de 800 keV. La source ionique actuellement utilisée a ainsi un rendement moitié moindre en deutérons qu'en protons ([1]) : il y aura donc lieu d'accroître la dimension de l'orifice d'admission. Le faisceau D est dirigé sur une cible refroidie en béryllium, soit une cible épaisse (disque de 2 mm d'épaisseur), soit une cible mince de cet élément (dépôt d'évaporation dans le vide); en ce second cas, le nombre de neutrons fournis est moitié moindre.

b. Mesure et étalonnage. — Les mesures sont faites alternativement avec le flux neutronique issu de la cible Be et avec celui issu d'une source étalon au Ra-Be de 250 mC, en admettant pour cette dernière une émission de 3,75 10^6 n/s^{-1} ([2]). La détection des neutrons est faite par des compteurs à BF^3 enrichi, entouré d'un cylindre de paraffine à paroi épaisse de 10 cm; le compteur, monté sur chariot, a son axe dirigé vers la source de neutrons.



Une première étude en fonction de la distance est faite entre 1 et 10 m, de façon à bien déterminer la part de rayonnement diffusé par les parois de la salle de cibles : pour cette salle, d'assez grandes dimensions, on trouve une diffusion neutronique à 4 m qui se situe grossièrement autour de 0,75 du nombre brut mesuré. Une correction de 10 % tient compte de l'anisotropie du rayonnement, la numération des neutrons étant faite sous un angle de 57° par rapport au faisceau D incident. Une légère correction devra également tenir compte de la sensibilité du compteur à BF^3 aux rayons γ.

([2]) GAILLOUD et HAENNY, *Helv. Phys. Acta*, 27, n° 6, 1954, p. 483.

c. Rendement neutronique en fonction de la tension. — On a porté sur la figure les logarithmes des fréquences mesurées, après correction, rapportées à un faisceau de deutérons de 1 μA, comparativement aux valeurs fournies par E. Segré (3), trait discontinu. On voit que nos valeurs expérimentales sont en bon accord avec celles de Segré, autour de 500 keV, mais qu'elles tendent à se situer en dessous de celles-ci pour des énergies plus élevées : ce fait est dû en partie à l'étalement du faisceau de deutérons, pour les hautes tensions, celui-ci débordant alors la pastille de béryllium, et peut-être aussi à l'existence d'un maximum vers 1 MeV (résonance).

d. Activation de l'argent. — Les résultats dus à BF^3 ont été confrontés avec ceux obtenus par d'autres méthodes. Mme Marguin a mesuré l'activité prise par une lame d'argent plongée dans la paraffine pour 57 μA de deutérons, le faisceau neutronique issu de l'accélérateur est équivalent à 120 et 300 fois la source étalon Ra-Be pour les tensions respectives de 500 et 600 keV.

Enfin des plaques nucléaires, exposées pendant 1 h, ont enregistré l'équivalent de 10^7 $n\,s^{-1}$ pour une tension de 650 keV. L'ensemble de ces résultats corrobore l'ordre de grandeur précédemment indiqué.

e. Spectre de neutrons. — Des mesures des traces des protons de recul, effectuées par Mlle Maitrot et M. Marguin, ont indiqué les quatre groupes d'énergie déjà connus pour une tension d'excitation de 650 keV. D'autre part, Mme Marguin a effectué des mesures avec son compteur à protons de recul (chambre d'ionisation à argon sous pression). Ces derniers résultats seront publiés dans un autre recueil.

f. En doublant le débit en protons de la source actuelle, ce qui semble aisé, on pourra obtenir sous 900 keV, une production de neutrons équivalent à celle de 200 C de Ra. D'autre part, M. Depraz et Mlle Legros étudient, sur un accélérateur séparé, le fonctionnement d'une source ionique à haute fréquence, qui accroîtrait sensiblement le rendement en neutrons de notre installation.

RADIOACTIVITÉ. — *Évolution de la radioactivité de l'atmosphère de la région parisienne.* Note de MM. **Marcel Abribat, Jacques Pouradier** et Mlle **Anne-Marie Venet**, présentée par M. Paul Pascal.

Le contrôle de la radioactivité de l'atmosphère est effectué quotidiennement depuis le mois de novembre 1951, date à laquelle on a constaté que dix jours environ après une explosion atomique aux États-Unis il y a un accroissement important de la radioactivité de l'atmosphère de Paris.

(3) *Experimental Nuclear Physics*, 2, p. 388.

Ce contrôle a mis en évidence le passage de plusieurs nuages atomiques et l'on a pu déceler nettement les explosions et séries d'explosions effectuées aux États-Unis ainsi que quelques explosions russes (1), (2), (3). Jusqu'au début de l'année 1954 il n'avait pas été possible de repérer les explosions ayant eu lieu dans le Pacifique et en Australie, mais certaines de ces explosions ont été décelées par L. Santomauro et A. Cigna (4) à Milan.

1. *Poussières de l'atmosphère.* — Le contrôle de la radioactivité des poussières de l'atmosphère est effectué en faisant passer 7 000 m³ d'air à travers un filtre de coton de 40 cm de diamètre. Le filtre est ensuite calciné et la radioactivité des cendres est mesurée.

La filtration dure 24 h et l'on obtient un renseignement moyen pour toute la journée.

La radioactivité β des poussières contenues dans 7 000 m³ d'air est portée en fonction de la date où elles ont été recueillies sur l'histogramme de la figure 1.

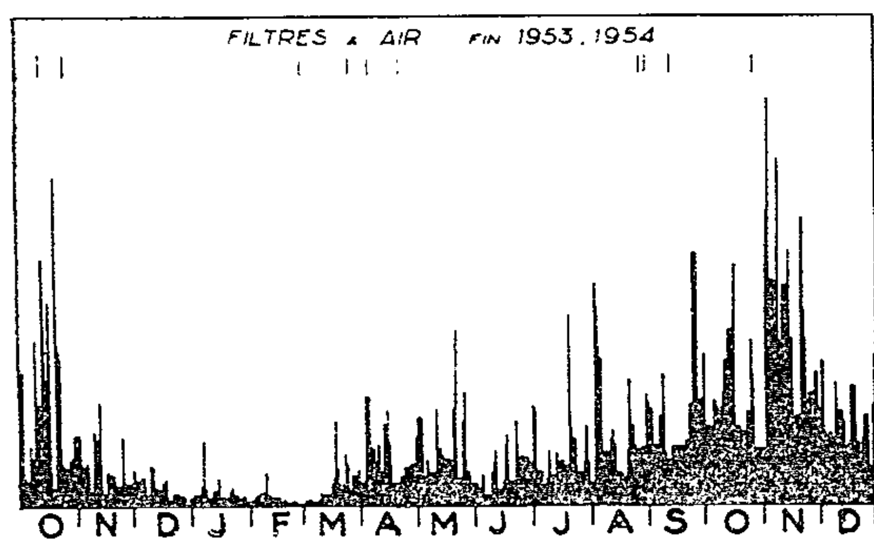


Fig. 1.

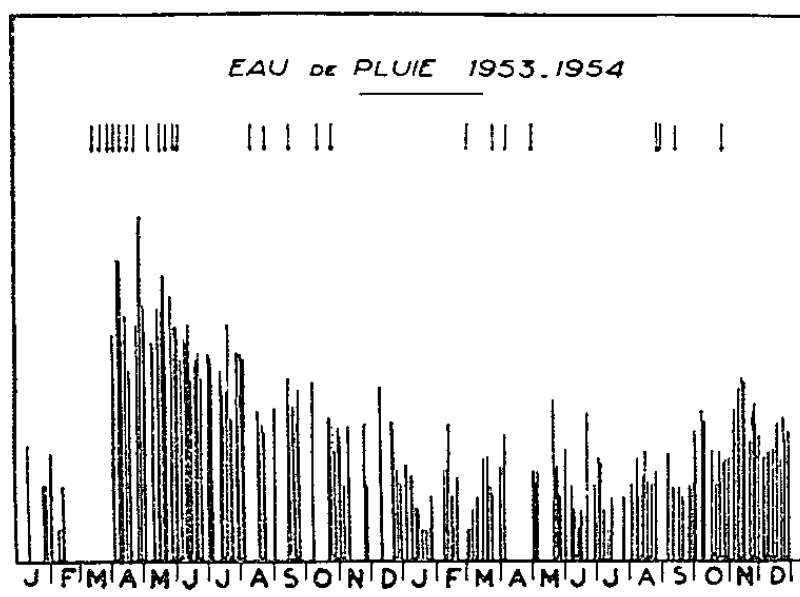


Fig. 2.

D'après cette figure :

a. Les explosions ayant eu lieu en Australie (octobre 1953) ne sont suivies par aucun accroissement notable de la radioactivité de l'air de la région parisienne.

b. Les explosions du Pacifique Sud (mars-avril 1954) provoquent des accroissements d'activité nettement discernables des fluctuations ordinaires mais cependant assez faibles.

---

(1) M. Abribat, R. Pinoir, J. Pouradier et A. M. Venet, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1161.

(2) M. Abribat, J. Pouradier et A. M. Venet, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 157.

(3) M. Abribat et J. Pouradier, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1233.

(4) *Annali di Geofisica*, 6, 1953, p. 381.

c. Les explosions russes (août 1954) sont suivies par des augmentations de la radioactivité des poussières de l'air plus fortes que celles provoquées par les explosions du Pacifique Sud.

d. Pendant le mois de juillet et au début du mois d'août il a été observé plusieurs accroissements brusques de la radioactivité de l'air sans qu'aucune explosion n'ait été annoncée. Il est possible que ces accroissements soient dus à des repassages de nuages radioactifs provenant d'explosions antérieures.

La comparaison de l'ensemble de tous les résultats obtenus montre que la radioactivité des poussières de l'atmosphère a été considérablement plus faible en 1954 qu'au cours des deux années précédentes.

En particulier dans les conditions de mesure adoptées, les radioactivités maxima des poussières contenues dans 7 000 m^3 ont été : en 1952, 3 310 β/mn; en 1953, 1740 β/mn; en 1954, 104 β/mn.

Cette diminution de la radioactivité de l'air s'explique facilement en ce qui concerne le début de l'année 1954, puisque les explosions eurent lieu dans l'hémisphère austral, tandis qu'en 1952 et 1953 les maxima d'activité suivaient des expériences atomiques faites dans le Névada. Mais il est à remarquer que les accroissements de la radioactivité de l'air qui ont suivi les explosions russes ont été plus faibles en 1954 qu'en 1953.

2. *Pluies*. — Lors des précipitations atmosphériques on recueille chaque fois que cela est possible 12 l d'eau. Cette eau est filtrée sur un papier serré et l'on mesure séparément la radioactivité du filtrat après évaporation et la radioactivité des poussières après calcination du filtre. Les résultats correspondant à l'activité totale par litre d'eau sont reportés en échelle logarithmique en fonction de la date de la précipitation sur la figure 2. Cet histogramme confirme les résultats obtenus avec les poussières de l'air et, en particulier, la faible radioactivité de l'atmosphère durant l'année 1954.

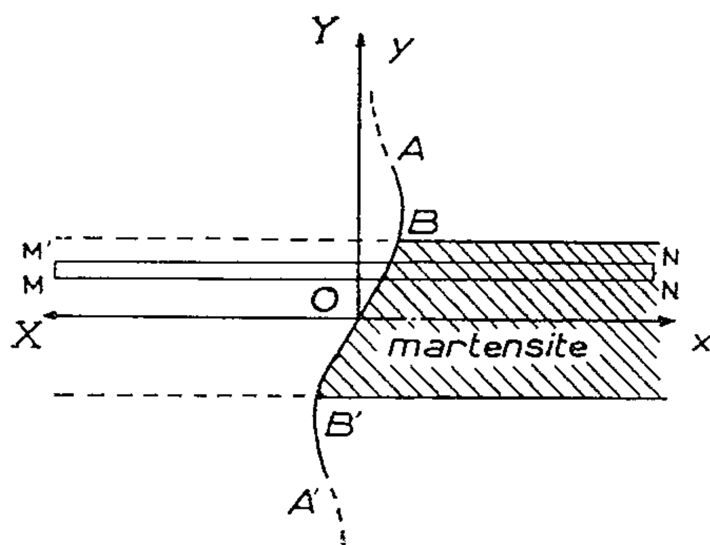
Une étude de la répartition de la radioactivité de l'eau de pluie n'a pas permis de déterminer les lois qui régissent cette séparation. Il semble que celle-ci soit fortement influencée par des facteurs locaux sujets à des fluctuations rapides. En particulier la radioactivité des poussières est généralement plus forte au début qu'en fin de pluie, probablement en raison du nettoyage progressif de l'air.

D'autre part, il n'a jamais été observé de différences significatives, en ce qui concerne la teneur en produits de fission, entre les pluies, les orages, les neiges et grêles.

MÉTALLURGIE. — *Application de la théorie des ondes explosives à la croissance de la martensite.* Note de M. **Charles Crussard**, présentée par M. Albert Portevin.

On sait que, dans les aciers à gros grains, la formation de martensite s'accompagne de déclics sonores facilement audibles. Cette observation qualitative, précisée par des mesures récentes [1], suggère que chaque plaquette de martensite croît à une vitesse voisine de celle du son. La présente Note montre la possibilité d'assimiler cette croissance à la propagation d'une onde explosive.

La formation d'une plaquette de martensite est un phénomène si brutal que les théories ordinaires de cinétique chimique ne sauraient s'y appliquer. Il faut donc attaquer le problème sous l'angle *dynamique*. Peut-on traiter la croissance d'une plaquette de martensite comme la propagation d'une onde de choc et réaction (forte déformation élastique précédant le front de transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ proprement dit), et lui appliquer la théorie des ondes explosives, qui, comme on le sait [2], peuvent être parfois très faibles? Pour répondre à cette question, nous utiliserons la théorie classique d'Hugoniot [3], perfectionnée et développée par E. Jouguet et L. Crussard [4].



La transformation martensitique consiste essentiellement en un cisaillement qui se propage parallèlement au plan de la plaquette (en négligeant les cisaillements ou dilatations secondaires). C'est donc une onde de cisaillement que nous représenterons sur notre figure, en coupe par un plan perpendiculaire au plan de la plaquette de martensite, et contenant la direction de propagation OX (ici de droite à gauche).

(1) F. Forster et E. Scheil, *Z. f. Metallk.*, 32, 1940, p. 165; R. F. Bunshah et R. F. Mehl, *J. Metals* (*Trans. A. I. M. E.*), sept. 1953, p. 125.

(2) A. R. Ubbelohde, *Quatr. Symp. Inst. Combustion*, p. 464 (Baltimore, 1953).

(3) *J. Éc. Polytech.*, 57 et 58.

(4) *Bull. Soc. Ind. Minérale*, 4, 1907, p. 257 et *La Techn. Moderne*, 9, 1914, p. 81.

La déformation de l'onde doit revêtir une allure sinusoïdale, ABOB'A'; seule la zone centrale la plus distordue (BB') donnera naissance à la martensite. Dans cette région, le cisaillement croît de façon continue de zéro à sa valeur définitive γ_1, qu'il dépasse d'ailleurs probablement, pour y revenir finalement après quelques oscillations amorties; mais la contrainte τ correspondante change de signe au moment de la transformation (pour une valeur de γ comprise entre zéro et γ_1) et, de freinante, devient accélératrice.

Supposons que l'onde se propage à vitesse uniforme V_0, et voyons si l'on peut mettre cette onde en équation en choisissant un système d'axes de référence $Oxyz$ se déplaçant à la vitesse de l'onde dans le sens OX ([4]). Par rapport à ces axes, la *matière* est animée d'un mouvement de vitesse V dans le sens Ox, opposé à OX; mais la *forme* du front de l'onde est fixe; elle est déterminée en chaque point par le déplacement $u(x, y)$ qui, pour le mouvement considéré, est parallèle à Ox. La *déformation* de la matière en chaque point est caractérisée par la dilatation ε_x et le cisaillement γ; les contraintes, par la pression p parallèle à Ox, et la contrainte de cisaillement τ (la contrainte parallèle à Oy existe, mais n'intervient pas dans les calculs, dans notre schéma simplifié).

En considérant une tranche infiniment mince MNM'N', de longueur $l =$ MN parallèle à xOz, et dont une extrémité, MM' se trouve dans une zone non encore déformée par l'onde, on peut écrire trois équations :

— *une équation de continuité* (1) qui exprime que le « débit en masse » m est le même en tout point de la tranche,

— l'équation des quantités de mouvement (2) et

— l'équation des forces vives (3), écrite en tenant compte de (2)

$$V = m v_0 (1 + \varepsilon_x); \tag{1}$$

$$p + m^2 v_0 \varepsilon_x = \frac{\partial \tau}{\partial y} l; \tag{2}$$

$$\frac{p \varepsilon_x}{2} + \Delta U = 0. \tag{3}$$

Dans ces équations, $\partial\tau/\partial y$ représente une valeur moyenne le long de MN, v_0 le volume spécifique au repos, et ΔU la variation d'énergie interne entre l'état initial et l'état final, calculée en condition adiabatique ([5]). On prend pour l'état final le moment où le cisaillement atteint pour la première fois la valeur γ_1 correspondant à l'équilibre. Des équations (1) et (2) on tire la vitesse de l'onde $V_0 = \sqrt{[v_0/\varepsilon_x][-p + l(\partial\tau/\partial y)]}$.

On montre facilement que cette vitesse est maxima pour la tranche où $\partial\tau/\partial y$ s'annule, c'est-à-dire au voisinage de XOx, précisément là où la martensite se

([5]) O. KRISEMENT, E. HOUDREMONT et F. WEVER, *Rev. Mét.*, 51, n° 6, 1954, p. 401.

forme. La limite supérieure de la vitesse de croissance de la martensite est donc $V_m = \sqrt{-(p\rho_0/\varepsilon_x)}$.

L'équation (3), qui est l'équivalent de l'équation d'Hugoniot, permet de calculer V_m si l'on connaît ΔU. On trouve en première approximation

$$\Delta U = \frac{1}{2}\rho_0\left[\frac{p^2}{\lambda + 2\mu} + \frac{\tau^2}{\mu}\right] + ckp \tag{4}$$

où λ et μ sont les coefficients de Lamé adiabatique, c la chaleur spécifique et k le coefficient thermoélastique. Le premier terme est prépondérant; en le considérant seul, on trouverait pour V_m la vitesse des ondes sonores *longitudinales*; les termes suivants viennent réduire cette vitesse.

Malgré les approximations qu'il contient, notre calcul est suffisant pour montrer qu'une onde de choc et réaction peut fort bien se propager dans un solide à une vitesse de l'ordre de celle du son. C'est donc vraisemblablement par ce mécanisme que se forme la martensite des aciers.

Observation sur la Note précédente,
par M. **Albert Portevin.**

Ce « cri » de la martensite peut être rapproché de celui qui accompagne la déformation de métaux non cubiques (quadratiques et hexagonaux) tels que l'étain et le cadmium ([1]) laquelle est accompagnée de la formation de macles; les considérations précédentes peuvent ainsi être étendues à ce dernier phénomène.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Oxydation des polyphénols en milieu ammoniacal.* Note (*) de M. **Henry Brusset** et M[me] **Pierrette Charpin**, transmise par M. Paul Pascal.

Nous avons montré que l'oxydation des polyphénols, réalisée en milieu ammoniacal par l'action d'un persulfate, conduit à des acides humiques de synthèse contenant de l'azote. Nous avons trouvé d'autre part, que la résorcine donne dans ces conditions, un produit d'oxydation précipitable par les acides, plus riche en oxygène et contenant également de l'azote.

Nous avons réalisé les oxydations de différents polyphénols (pyrocathéchine, hydroquinone, résorcine et pyrogallol) en milieu ammoniacal, en opérant selon les deux processus que nous avons précédemment indiqués ([1]), en

([1]) Étudié notamment par Mellor, Bruce Chalmers et Andrade.

(*) Séance du 6 juin 1955.

([1]) H. Brusset et P. Cornec, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1860.

remplaçant la soude par l'ammoniaque, et éventuellement les tampons non ammoniacaux par un tampon chlorure d'ammonium-ammoniaque.

Les solutions ammoniacales de pyrocathéchine, d'hydroquinone et de pyrogallol, se comportent comme les solutions sodiques, et conduisent après oxydation par un persulfate alcalin, à des solutions d'humates d'ammonium, à partir desquelles les acides humiques sont précipités par acidification. Les solutions ammoniacales de résorcine se différencient par contre des solutions sodiques, dans lesquelles l'oxydation ne conduit à aucun produit humique. Nous avons pu obtenir en effet, à partir de la résorcine oxydée en milieu ammoniacal, un produit amorphe de couleur brune.

L'analyse élémentaire (carbone-hydrogène par la méthode microanalytique de Pregl, azote par micro-Kjeldahl) a donné les résultats suivants, après soigneuse purification des produits :

Échantillon.		C %.	H %.	N %.	O % (par différence).
Acide humique de l'hydroquinone...	1....	57,71	4,15	3,81	34,33
	2....	58,61	3,85	4,35	33,19
	3....	55,31	3,71	2,92	38,06
Acide humique de la pyrocathéchine.	1....	60,41	3,62	3,29	32,68
	2....	60,93	3,38	3,75	31,94
Acide humique du pyrogllagol......	1....	50,10	3,52	5,74	40,64
	2....	50,33	3,78	6,13	39,76
Produit d'oxydation de la résorsine.	1....	47,11	3,62	2,14	47,13
	2....	45,42	4,15	2,49	47,94

Les échantillons 1 et 2 correspondent aux produits respectifs de deux oxydations réalisées dans des conditions aussi semblables que possible. L'échantillon 3 d'un acide humique de l'hydroquinone, préparé au sein de l'ammoniaque, a été redissous dans la soude et reprécipité, traitement qui a légèrement abaissé sa teneur en azote, et accru sa teneur en oxygène. Les acides humiques en solution dans les alcalis sont en effet capables de s'oxyder (²).

Dans tous les échantillons considérés, contenant moins de 1 % de cendres, la teneur en azote est comprise entre 2 et 6 % ; dans ces conditions, la présence d'azote ne saurait être attribuée à des impuretés. Les acides humiques du pyrogallol sont ceux qui fixent la plus grande quantité d'azote.

Les produits d'oxydation de la résorcine en milieu ammoniacal se différencient nettement de ceux des autres polyphénols par leur très forte teneur en oxygène.

Nous avons d'autre part fixé de l'azote sur une molécule humique déjà formée et ne contenant pas d'azote, par action de l'ammoniaque : des acides humiques

(²) E. V. KONDRAT'EV et A. SAKHAROV, *J. Appl. Chem. U. R. S. S.*, **13**, 1940, p. 726.

de l'hydroquinone préparés en milieu sodique ont été dissous dans une solution d'ammoniaque environ deux fois normale. Après une vingtaine de jours, les acides humiques ont été reprécipités par acidification. Les analyses carbone-hydrogène-azote, avant et après le traitement, sont données dans le tableau suivant :

Échantillon.		C %.	H %.	N %.	O % (par différence).
Avant.	1	57,58	3,79	0	38,63
	2	57,87	3,69	0	38,44
	3	56,40	4,26	0	39,34
Après.	1′	53,21	3,66	3,75	39,38
	2′	52,60	3,81	4,50	39,09
	3′	51,28	4,38	5,18	39,16

Les échantillons 1, 2, 3 correspondent à des conditions variées de préparation.

Les teneurs en oxygène, obtenues par différence, ont très peu varié au cours de ce traitement, les teneurs en hydrogène sont restées sensiblement les mêmes, tandis que les teneurs en carbone se sont trouvées abaissées, et qu'il y a eu en même temps fixation d'azote.

On remarque enfin que les acides humiques ainsi préparés diffèrent des acides humiques azotés obtenus directement par oxydation des polyphénols en milieu ammoniacal, et qu'en particulier, ils sont plus riches en oxygène. Il est possible que le problème de la fixation d'azote sur la molécule humique se trouve souvent compliqué de phénomènes d'oxydation.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Catalyse par échange d'ions : transposition et hydratation de composés éthynyliques.* Note (*) de MM. **René Heilmann** et **René Glénat**, présentée par M. Marcel Delépine.

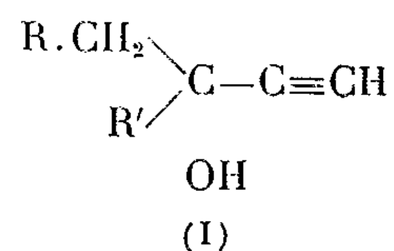
Les auteurs décrivent l'isomérisation de quelques alcools tertiaires acétyléniques vrais, en présence d'une résine du type polystyrène sulfoné. Ce même échangeur de cations, saturé d'ions mercuriques, catalyse également l'hydratation des alcools envisagés ainsi que celle d'hydrocarbures acétyléniques.

Des résines organiques échangeuses d'ions sont, dans de nombreux cas, substituées aux bases et acides minéraux habituellement utilisés comme catalyseurs. Ce sont le plus souvent des échangeurs forts qui sont employés, c'est-à-dire des échangeurs de cations sulfonés et des échangeurs d'anions dont le groupe actif est un ammonium quaternaire; leur capacité d'échange est pratiquement indépendante du pH d'utilisation.

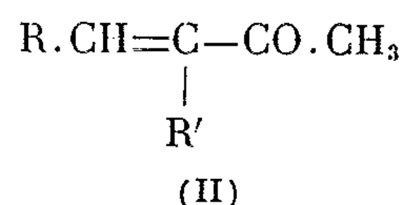
C'est un échangeur de cette catégorie que nous avons employé comme catalyseur dans les réactions suivantes :

(*) Séance du 6 juin 1955.

1. Transposition d'éthynyl-carbinols tertiaires. — On sait que l'isomérisation en milieu acide des alcools



connue le plus souvent sous le nom de transposition de Rupe, conduit en général à des cétones αβ non saturées ([1])



Newman a tout récemment décrit l'emploi d'un échangeur de cations pour des transpositions de ce type et notamment celle de l'éthynyl-1 cyclohexanol en acétyl-1 cyclohexène ([2]).

Utilisant une résine de polystyrène sulfonée, comme catalyseur, nous avons effectué l'isomérisation de quelques alcools (I) en cétones (II) dans des conditions meilleures qu'avec l'acide formique ou d'autres réactifs acides classiques.

Partie expérimentale. — La vitesse de réaction dépendant de la finesse du catalyseur, ce dernier est utilisé en poudre fine passant au tamis 200. Le produit commercial (250 g) est agité avec 2 l de SO_4H_2 15 %, lavé à l'eau distillée, séché à l'air puis au dessiccateur.

Méthyl-3 pentène-3 one-2 : $C_6H_{10}O$. — Plusieurs essais préliminaires sur le méthyl-éthyl-éthynyl carbinol [formule (I) : $R = R' = CH_3$] ont permis d'établir le mode opératoire suivant : 30 g d'alcool sont placés dans un ballon muni d'un agitateur et d'un réfrigérant à reflux, avec 100 cm³ d'acide acétique, 10 cm³ d'eau et 20 g de résine sous forme acide. Le mélange réactionnel est porté à reflux pendant 1 h, puis la résine, qui noircit fortement pendant la réaction, est filtrée et lavée plusieurs fois à l'éther. Après addition de 100 cm³ d'eau, l'acide acétique est neutralisé par une solution de soude concentrée. La couche organique est séparée, la fraction aqueuse épuisée à l'éther, les fractions éthérées réunies sont lavées au chlorure de sodium saturé puis séchées sur SO_4Mg. La distillation fournit, après élimination du solvant, 20 g (65 %) de méthyl-3 pentène-3 one-2, É 140-143°.

Diméthyl-3.5 hexène-3 one-2 : $C_8H_{14}O$. $É_{71}$ 93-95°.

Méthyl-3 nonène-3 one-2 : $C_{10}H_{18}O$. $É_{26}$ 112-115°.

([1]) R. Heilmann et R. Glénat, *Bull. Soc. Chim.*, 5, 1954, p. 59.

([2]) Newman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 4740.

Ces cétones sont obtenues suivant un procédé identique et avec des rendements comparables, respectivement 57 et 65 %, à partir du méthyl-isobutyl-éthynyl carbinol [formule (I) : $R = iso C_3H_7$, $R' = CH_3$] et du méthyl-héxyl-éthynyl carbinol [formule (I) : $R = C_5H_{11}$, $R' = CH_3$].

2. HYDRATATION D'ÉTHYNYL-CARBINOLS TERTIAIRES ET D'ALCYNES VRAIS. — Nous avons utilisé pour l'hydratation des alcools (I) la résine sous forme acide traitée par du sulfate mercurique. Les réactions réalisées dans le méthanol sont très rapides et exothermiques, les rendements obtenus sont au moins égaux à ceux que l'on obtient par les autres méthodes : réactif de Denigès ([3]), fluorure de bore ([4]), solutions d'oxyde mercurique dans l'acide sulfurique dilué ([4]), ([5]).

Partie expérimentale. — On traite 60 g de résine sous forme acide, par une solution contenant 20 g de sulfate mercurique et 55 cm³ de SO_4H_2 pour 1 l d'eau. La résine mercurique ainsi obtenue est ensuite lavée et séchée comme précédemment.

Éthyl-3 pentanolone-3.2 : $C_7H_{14}O_2$. — 25 g de diéthyl-éthynyl carbinol [formule (I) : $R = CH_3$, $R' = C_2H_5$] sont agités dans un ballon avec 12 g de résine mercurique, 10 cm³ d'eau, 120 cm³ de méthanol. Au bout de quelques minutes, et en l'absence de chauffage, on observe un léger reflux. 15 mn après le début de la réaction, le mélange présente une réaction négative au nitrate d'argent ammoniacal; l'agitation est poursuivie 15 mn supplémentaires, soit au total 30 mn. Après filtration de la résine, lavages au benzène, séchage sur sulfate de sodium, élimination des solvants, on obtient 23 g (80 %) d'éthyl-3 pentanolone-3.2, $É_{13}$ 56-58°; n_D^{20} 1,4271. La résine récupérée peut être utilisée pour de nouvelles hydratations.

Méthyl-3 pentanolone-3.2 : $C_6H_{12}O_2$. É 149-150°; n_D^{20} 1,4230.

Propyl-3 hexanolone-3.2 : $C_9H_{18}O_2$. $É_{13}$ 85-86°; n_D^{20} 1,4332.

Diméthyl-3.5 hexanolone-3.2 : $C_8H_{16}O_2$. $É_{12}$ 67-68°; n_D^{20} 1,4300.

Ces cétols ont été obtenus de la même manière, avec des rendements comparables, respectivement 73, 87 et 88 %, à partir des alcools suivants : méthyl-éthyl-éthynyl carbinol [formule (I) : $R = R' = CH_3$] dipropyl-éthynyl carbinol [formule (I) : $R = C_2H_5$, $R' = C_3H_7$] méthyl-isobutyl-éthynyl carbinol [formule (I) : $R = iso C_3H_7$, $R' = CH_3$].

La méthode catalytique décrite permet donc d'obtenir d'excellents résultats mais, en outre, elle a été appliquée avec succès à deux *alcynes vrais* : le phényl-acétylène et l'heptyne-1. (Si l'hydratation d'alcoyl-acétylènes peut être effectuée dans de bonnes conditions au moyen de catalyseurs mercuriques ([6]),

---

([3]) LOCQUIN et SUNG, *Comptes rendus*, **176**, 1923, p. 516; *Bull. Soc. Chim.*, **35**, 1924, p. 604.

([4]) PAPA, VILLANI et GINSBERG, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 1954, p. 4446.

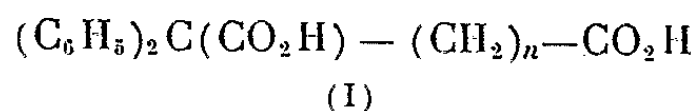
([5]) HICKINBOTTOM, HYATT et SPARKE, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 2529.

([6]) THOMAS, CAMPBELL et HENNION, *J. Amer. Chem. Soc.*, **60**, 1938, p. 719.

il n'existe, par contre, aucun procédé précis concernant le phényl-acétylène.) Nous avons utilisé la résine mercurique décrite, avec un mode opératoire identique. Le phényl-acétylène fournit l'acétophénone avec un rendement de 78 % ; de même, l'heptyne vrai est hydraté (81 %) en méthyl-*n*-amylcétone.

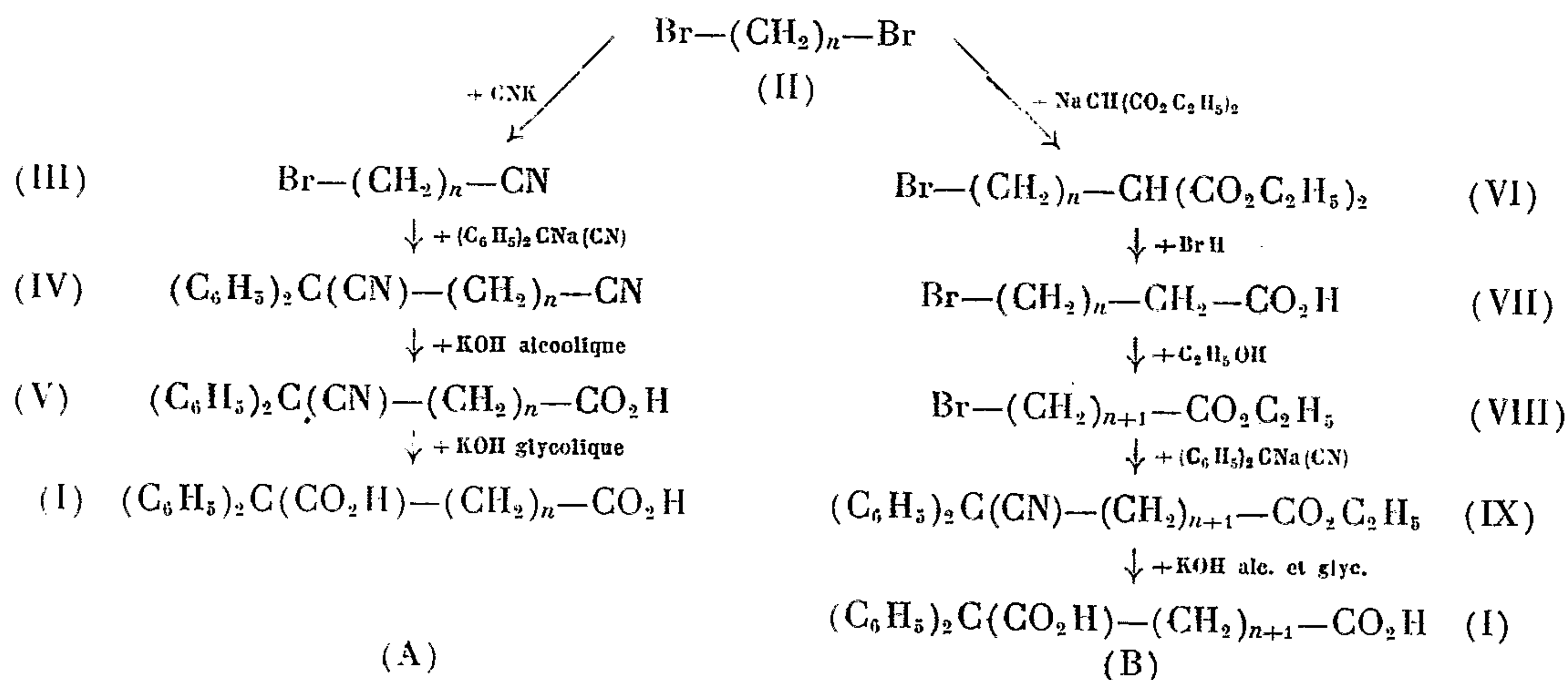
CHIMIE ORGANIQUE. — *Méthode générale de préparation des diacides αα-diphénylés. Les acides αα-diphénylazélaïque et αα-diphénylsébacique.* Note de M. **François Salmon-Legagneur**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans plusieurs Notes précédentes j'ai indiqué, soit seul ([1]), ([2]), soit en collaboration ([3]) à ([5]), la préparation de tous les diacides αα-diarylés du type suivant :



avec n pouvant varier de 1 à 5. Aucun de ces diacides n'était d'ailleurs connu auparavant. J'ai généralisé le procédé qui m'avait permis de les obtenir en préparant les deux termes suivants avec $n=6$ et 7, c'est-à-dire les acides αα-diphénylazélaïque et αα-diphénylsébacique.

Somme toute, la matière première de départ est un dibromure de polyméthylène (II). Deux processus (A) et (B) peuvent être suivis d'après le schéma ci-dessous :

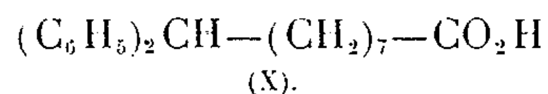


([1]) *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 1057 et 213, 1941, p. 681.
([2]) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2154.
([3]) F. Salmon-Legagneur et Mme Neveu, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 64.
([4]) F. Salmon-Legagneur et Mme Neveu, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1809.
([5]) F. Salmon-Legagneur et Mme Neveu, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1229.

1° *Processus* A. — Le dibromure de polyméthylène (II) est traité à 70° dans CH_3OH par une quantité insuffisante de CNK pour aboutir au bromocyanure (III). Celui-ci est ensuite condensé avec le diphénylacétonitrile sodé et donne le dinitrile du diacide cherché (IV) qu'on saponifie par la potasse alcoolique en α-nitrile-acide (V), puis par la potasse glycolique en diacide (I).

2° *Processus* B. — Le dibromure de polyméthylène est traité à froid par une quantité insuffisante de malonate d'éthyle sodé pour donner un ω-bromoalcoylmalonate (VI). Celui-ci est ensuite chauffé avec BrH concentré, ce qui hydrolyse les fonctions esters et provoque en même temps une décarboxylation; on obtient ainsi un acide ω-bromé (VII). Il y a lieu de remarquer que ces deux réactions successives constituent une méthode générale de préparation des acides ω-bromés qui nous a paru être au moins aussi pratique que celle qui a été préconisée à partir des esters-acides des diacides ([6]). L'acide ω-bromé est transformé en ester éthylique (VIII) que l'on condense avec le diphénylacétonitrile sodé. On aboutit ainsi à un α-nitrile-ester (IX) qui est saponifié en diacide (I) en deux temps (potasse alcoolique puis glycolique). Celui-ci a alors un chaînon méthylénique de plus que celui obtenu par le processus A.

Les acides α.α-diphénylsuccinique et α.α-diphénylglutarique ($n=1$ et 2) ont été obtenus par les deux dernières réactions du processus B à partir des esters bromacétique ou β-bromopropionique du commerce ([1]). L'acide α.α-diphénwritten-adipique ($n=3$) a été isolé par le processus A ([3]); notons cependant que dans ce cas le dinitrile (IV) se cyclise en partie et que c'est précisément à partir du produit cyclisé que l'on isole le diacide ([4]). L'acide α.α-diphénylpimélique ($n=4$) a été obtenu d'abord par le processus B ([2]), puis par le processus A ([4]) qui en ce cas est beaucoup plus avantageux. L'acide α.α-diphénylsubérique ($n=5$) se prépare de manière très satisfaisante par le processus A ([5]). Enfin j'ai appliqué le processus B au dibromo-1.5 pentane et au dibromo-1.6 hexane pour aboutir aux acides α.α-diphénylazélaïque ($n=6$) et α.α-diphénylsébacique ($n=7$); le rendement est excellent pour le terme azélaïque, mais moins satisfaisant pour le terme sébacique. Dans ce dernier cas en effet l'action ultime de la potasse glycolique provoque une décarboxylation partielle avec production d'un monoacide, sans doute du type :



$$(C_6H_5)_2CH-(CH_2)_7-CO_2H$$
(X).

Au total donc sur sept diacides : trois se préparent au mieux par le processus A, quatre par le processus B.

On trouvera ci-dessous les constantes des nouveaux produits isolés dans ces synthèses.

1° *Série α.α-diphénylazélaïque* ($n=6$). — α-nitrile η-acide (V), $C_{21}H_{23}O_2N$,

([6]) H. et C. Hunsdiecker, *Ber. d. chem. Gesells.*, 75, 1942, p. 291.

F 96-97°; Diacide (I), $C_{21}H_{24}O_4$, F 147°; α-acide η-méthylester, $C_{22}H_{26}O_4$, F 98-99°; η-acide α-méthylester, $C_{22}H_{26}O_4$, F 88-89°; diméthylester, $C_{23}H_{28}O_4$, F 46-47°.

2° *Série α.α-diphénylsébacique* ($n = 7$). — α-nitrile θ-acide (V), $C_{22}H_{25}O_2N$, F 76-77°; Diacide (I), $C_{22}H_{26}O_4$, F 120-121°; α-acide θ-méthylester, $C_{23}H_{28}O_4$, F 56-57° (sans doute un peu souillé de son isomère θ-α); le diester diméthylique n'a pu jusqu'à présent être obtenu à l'état cristallisé; monoacide (X), $C_{24}H_{26}O_2$, F 105-106°.

La méthode doit pouvoir se généraliser davantage encore. En remplaçant soit dans le processus B le malonate d'éthyle par un alcoylmalonate, soit dans les deux processus le diphénylacétonitrile par un cyanure de benzyle alcoylé, on aboutira finalement à des diacides α.α-diphénylés α'-alcoylés ou α-phénylés α.α'-dialcoylés. Des essais sont en cours dans ce but et ont déjà donné des résultats encourageants qui feront l'objet d'une prochaine publication.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation d'halogénures d'alcoyle primaires ramifiés* $RR'CHCH_2X$ *par pyrolyse des halohydrates d'imino-éthers.* Note de M. **Hugh Felkin**, présentée par M. Marcel Delépine.

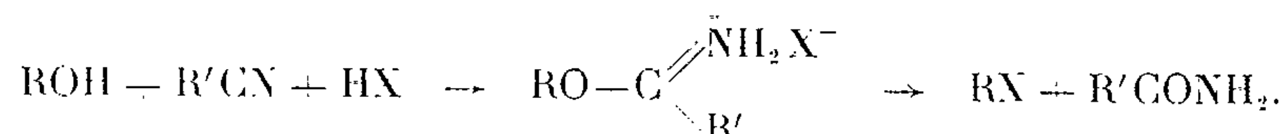
Les halogénures primaires ramifiés du type $RR'CHCH_2X$ (X=Cl, Br) sont obtenus purs et exempts d'isomères secondaires ou tertiaires par pyrolyse des halohydrates de benzimino-éthers correspondants, lesquels sont préparés à partir des alcools primaires ramifiés $RR'CHCH_2OH$.

Les halogénures primaires à chaîne linéaire du type RCH_2CH_2X (X=Cl ou Br) peuvent aisément être préparés à l'état pur par les méthodes classiques (HX; PX_3; SOX_2; etc.) à partir des alcools primaires correspondants RCH_2CH_2OH. Par contre, on sait que l'application de ces méthodes aux alcools primaires ramifiés du type $RR'CHCH_2OH$ (I) peut présenter des difficultés du fait de la migration, au moins partielle, soit de l'hydrogène, soit d'un des radicaux R ou R' : les halogénures primaires $RR'CHCH_2X$ (III) obtenus sont souvent accompagnés des halogénures tertiaires [$RR'CXCH_3$] ou secondaires [$RCHXCH_2R'$] correspondants, ce qui rend parfois leur purification très laborieuse.

Le but de la présente Note est d'attirer l'attention sur une réaction déjà ancienne dont l'emploi permet de surmonter ces difficultés. Il s'agit de la pyrolyse des halohydrates d'imino-éthers. On sait, grâce aux travaux de Pinner ([1]), que ces sels se forment par action d'un nitrile sur un alcool en présence d'acide halohydrique, et conduisent par pyrolyse aux halogénures

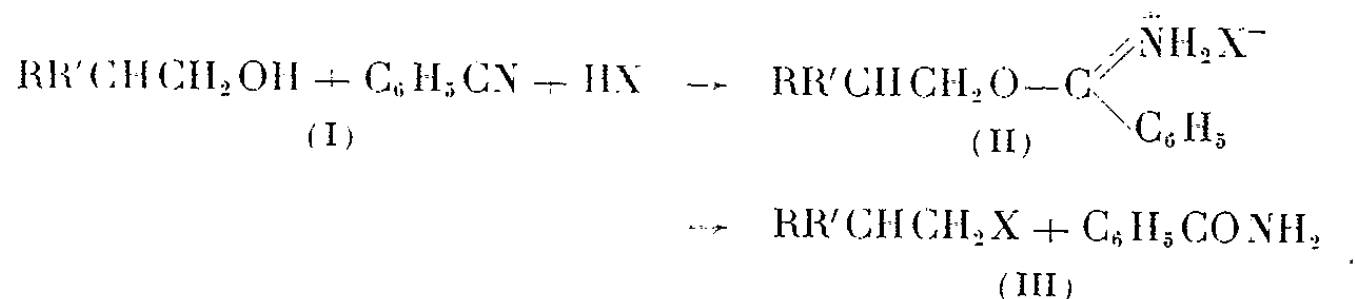
([1]) A. Pinner et F. Klein, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 10, 1877, p. 1889; A. Pinner, *Die Imidoäther und ihre Derivate*, R. Oppenheim, Berlin, 1892.

d'alcoyle et aux amides correspondants :



Il ne semble pas que l'on ait envisagé jusqu'à présent d'employer ces réactions dans le but de préparer les halogénures d'alcoyle à partir des alcools correspondants ([2]). Il existe pourtant des données qui montrent que cette voie serait susceptible de rendre des services dans les cas où l'emploi des méthodes classiques conduit à des mélanges. C'est ainsi que Pinner ([1]) a étudié la pyrolyse d'un chlorhydrate d'imino-éther (II, $R = R' = CH_3$, $X = Cl$) dérivant de l'alcool isobutylique et a observé que le chlorure d'isobutyle est obtenu pur, exempt d'isomères. Ce résultat, que nous avons confirmé, constitue une indication de ce que la réaction n'a pas lieu par un mécanisme unimoléculaire, susceptible de conduire à des produits transposés, car, dans le cas particulier envisagé, ce mécanisme aurait fourni un mélange contenant du chlorure de tertiobutyle. Cette conclusion est étayée par une étude cinétique récente ([3]) dont les résultats sont compatibles avec un mécanisme bimoléculaire, mais incompatibles avec un mécanisme unimoléculaire ([4]).

Nous avons généralisé cette méthode et montré qu'elle permet de préparer très commodément les halogénures primaires ramifiés du type (III, $X = Cl$ ou Br) à partir des alcools (I), en passant par les halohydrates de benzimino-éthers (II) :



Nous avons préparé de cette façon un chlorure ([1]) et trois bromures. Les

([2]) Dans un travail paru pendant la rédaction de la présente Note, C. L. Stevens, D. Morrow et J. Lawson (*J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 2341) préconisent l'emploi de ces réactions pour préparer les chlorures secondaires RCHClR' optiquement actifs à partir des alcools correspondants; ils ont obtenu le chlorure de butyle secondaire à partir de l'alcool correspondant avec inversion totale ou quasi totale de la configuration (mécanisme bimoléculaire).

([3]) S. M. Mc Elvain et B. E. Tate, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 2233.

([4]) Nous avons observé que cette conclusion n'est pas absolument générale : l'étude en cours de la décomposition thermique d'halohydrates d'imino-éthers dérivant de l'alcool néopentylique a montré que la réaction peut également se faire dans ce cas par un mécanisme unimoléculaire (formation d'halogénures d'amyle tertiaire). Ces recherches feront l'objet d'une publication ultérieure.

halogénures obtenus sont exempts d'isomères. Nos résultats sont résumés dans le tableau.

		(II).		(III) ([5]).		
RR'CH.	X.	Rdt (%).	Température de décomposition (° C).	Rdt (%).	E (° C).	n_D^t.
$(CH_3)_2CH$..........	Cl	67	110-180	72	67,5-68,5	$1,3982^{20}$
$(CH_3)_2CH$..........	Br	51	120-200	73	90,9-91,6	$1,4360^{21}$
$(C_2H_5)_2CH$.........	Br	61	100-160 (50 mm)	79	64,0-64,1 (49 mm)	$1,4512^{22}$
Cyclohexyle........	Br	60	135-210 (20 mm)	66	67,9-68,1 (14 mm)	$1,4925^{21}$

Les sels d'imino-éthers (II) se forment avec un rendement d'environ 50 à 70 % par la méthode de Pinner ([1]). La décomposition de ces sels, qui n'ont pas été purifiés, commence vers 100-120°; elle est terminée vers 160-200° ([6]). Les halogénures bruts sont obtenus avec un rendement supérieur à 90 % ; ils contiennent un peu de benzamide et d'acide halohydrique [présent comme impureté dans les sels (II)], et une seule distillation suffit pour les purifier. Le rendement global en produits purs (III) à partir des alcools (I) est de l'ordre de 40 à 50 %.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'acide euchroïque.*

Note de M. **Marcel Chaigneau**, transmise par M. Paul Lebeau.

L'acide euchroïque a été obtenu pour la première fois par F. Wöhler ([1]) en décomposant le mellate d'ammonium par la chaleur. Ce fait fut confirmé par H. Schwarz ([2]) mais, par la suite, divers auteurs ([3]), ([4]) décrivirent sous ce même nom des composés de formules diverses : $C_{12}H_4O_8N_2$, $C_{24}H_9O_{15}N_5$, $C_{48}H_{17}O_{31}N_9$, tous ces composés donnant avec le zinc la coloration bleue caractéristique qui justifie le nom attribué par Wöhler. Nous avons jugé utile d'examiner à nouveau l'action de la chaleur sur le mellate d'ammonium.

Nous sommes parti du mellate d'ammonium anhydre résultant de la dessiccation sous vide, en présence d'anhydride phosphorique, du sel à $9OH_2$ que

([5]) Tous ces halogénures ont déjà été décrits.

([6]) Les températures indiquées dans le tableau sont celles du bain; elles sont très approximatives.

([1]) *Ann. der Ch. und Ph.*, 37, 1841, p. 268.

([2]) *Ann. der Ch. und Ph.*, 66, 1848, p. 52.

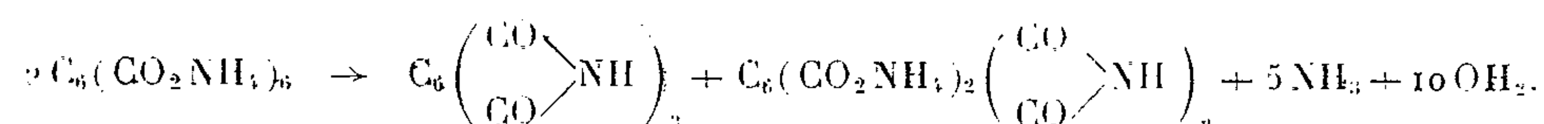
([3]) H. Meyer et K. Steiner, *Monatsch*, 35, 1914, p. 475.

([4]) O. Mumm, *Ann. der Ch. und Ph.*, 411, 1916, p. 244.

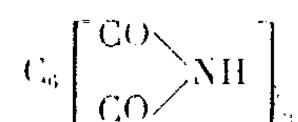
l'on obtient à la température ordinaire. Le sel était chauffé dans un tube de quartz dont la partie sortant du four renfermait des copeaux de sodium; dans ces conditions, il était possible de recueillir un mélange gazeux contenant l'ammoniac dégagé et l'hydrogène provenant de l'action de la vapeur d'eau sur le sodium. La décomposition commence à 144°, et non à 100° comme il avait été admis jusqu'alors. Dans notre expérience, elle était terminée après 4 jours de chauffage à 150°. Elle a conduit aux résultats ci-dessous :

		Prise d'essai.	Résidu.	Ammoniac. 0°760 (en cm³).	Hydrogène. 0°760 (en cm³).
Résultats expérimentaux.	I	0,8887	0,6212	111,4	111,6
	II	0,6665	0,4660	83,6	83,4
Résultats calculés.	I	0,8887	0,6234	112,0	112,3
	II	0,6665	0,4676	84,0	84,2

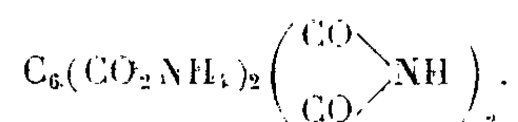
L'équation de décomposition est :



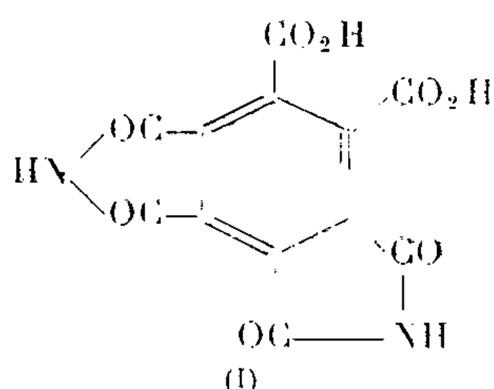
La comparaison entre les résultats expérimentaux et les nombres calculés montre aisément qu'à cette température la décomposition a lieu en laissant un résidu constitué en parties égales de paramide, ou mellimide :



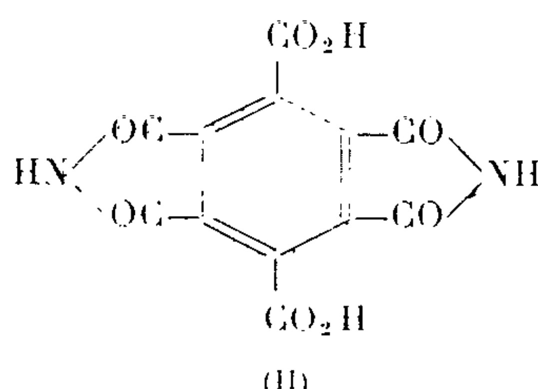
et d'euchroate d'ammonium répondant à la formule donnée par Wöhler :



Ce résidu est stable jusqu'à 166°, température à partir de laquelle entrent en jeu des réactions très complexes susceptibles d'expliquer les divergences des résultats fournis par les différents auteurs. On admet en général que la position des carboxyles de l'acide euchroïque peut être soit en ortho (I), soit en para (II) :



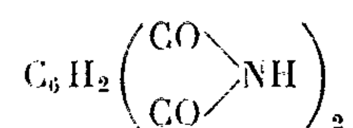
(I)



(II)

Nous avons voulu déterminer quelle était la position la plus vraisemblable. Pour cela, l'euchroate d'ammonium étant séparé de la paramide par solution

dans l'eau, on obtient l'acide par addition d'acide chlorhydrique. Cet acide euchroïque est ensuite décarboxylé dans le vide à 320° en donnant un diimide sublimable, de couleur légèrement jaune et répondant à la formule :



(calculé %, C 55,56; H 1,87; N 12,96; trouvé %, C 55,4; H 1,9; N 12,9). Ce diimide est hydrolysable en tube scellé à 120° et on peut alors, après acidification, extraire à l'éther un acide benzène tétracarboxylique (calculé %, C 47,26; H 2,38; trouvé %, C 47,1; H 2,5).

L'identification d'un tel acide par son point de fusion (269-270°) est assez délicate, du fait que le point de fusion est influencé par l'allure de la chauffe et qu'on obtient des mélanges de composition variable. Il n'en est plus de même si on utilise le sel de la S-benzylthiourée préparé selon la méthode de Veibel. Un tel composé fond à 245-246°, point de fusion du corps obtenu dans les mêmes conditions à partir de l'acide pyromellique; celui-ci a été préparé, soit par l'action de l'acide sulfurique en présence de sulfate acide de potassium sur l'acide mellique, soit par oxydation permanganique de l'acide benzène-triméthyl-1.2.4 carboxylique-5.

L'acide benzène-tétracarboxylique-1.2.4.5 ayant été le seul qui ait pu être isolé, il y a lieu d'adopter la formule (II) pour l'acide euchroïque et de le considérer comme acide benzène dicarboxylique-1.4 diimide-2.5. Cette étude sera ultérieurement complétée par celle des spectres infrarouges.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Régression photochimique du précalciférol vers le lumistérol et l'ergostérol.* Note (*) de MM. **Léon Velluz**, **Gaston Amiard** et **Bernard Goffinet**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Nous avons montré dans la Note précédente (1) que l'irradiation ultraviolette du précalciférol fournit du tachystérol. Nous constatons maintenant qu'à côté du tachystérol il se forme également du lumistérol et de l'ergostérol. Plusieurs expériences, conduites parallèlement à des essais témoins, ont confirmé ce résultat.

a. Le précalciférol est irradié en éther, comme nous l'avons déjà indiqué (1). La résine d'irradiation est traitée par l'anhydride citraconique, selon Windaus (2), puis la fraction neutre est additionnée de digitonine dans l'alcool

(*) Séance du 6 juin 1955.

(1) L. Velluz, G. Amiard et B. Goffinet, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2156.

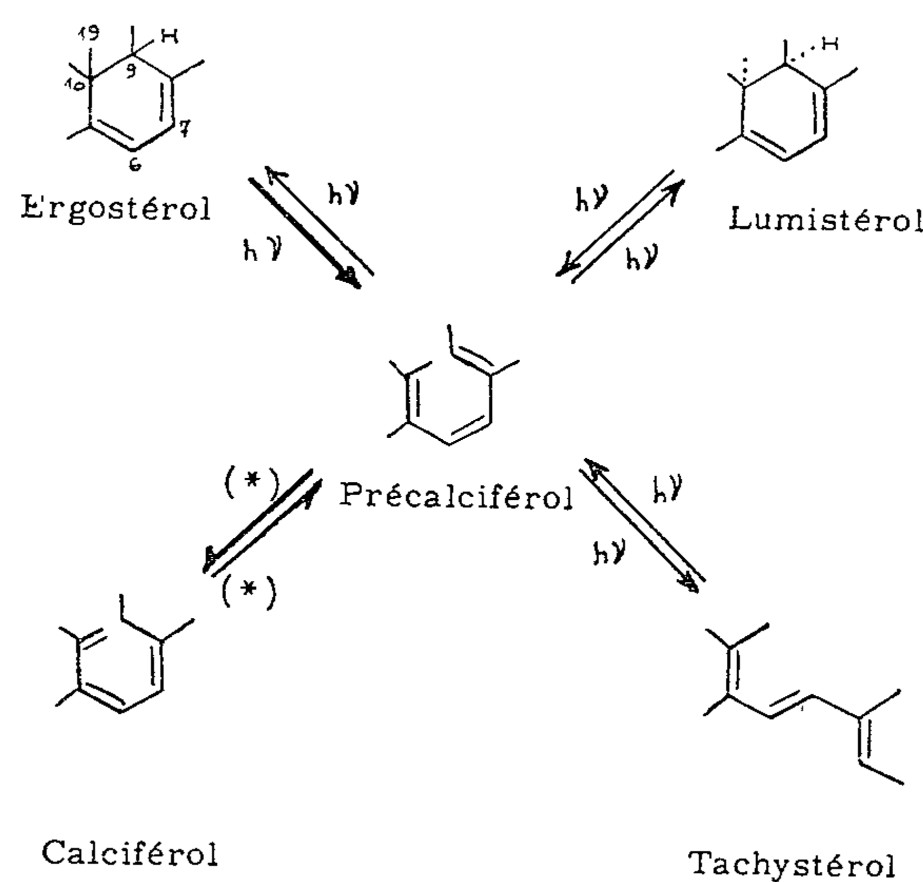
(2) A. Windaus, O. Linsert, A. Luttringhaus et G. Weidlich, *Annalen der Chemie*, 492, 1932, p. 231.

à 90°. On obtient ainsi un digitonide qu'on décompose par reflux dans la pyridine et addition d'éther. Après filtration, distillation du solvant, reprise au méthanol et recristallisation en acétone, on sépare l'*ergostérol*, identifié à l'état pur et en mélange avec des produits de référence, sous forme d'alcool, F 163-164° (fusion instantanée), $[\alpha]_D^{20} - 125°$ ($c = 1$ %, chloroforme), de 3.5-dinitro benzoate, F 206°, et de 3.5-dinitro 4-méthyl benzoate, F 224°. Le rendement est de l'ordre de 3 % par rapport au précalciférol mis en œuvre.

b. La solution mère alcoolique du digitonide d'ergostérol est distillée à sec sous pression réduite. Du résidu, on sépare la digitonine en excès par reprise à l'éther de pétrole, puis le filtrat est lavé à l'eau, séché et distillé à sec. Le résidu huileux fournit, comme indiqué précédemment ([1]), du dinitrobenzoate de calciférol cristallisé. Les eaux mères, soumises à la chromatographie sur alumine, livrent d'abord un reste de dinitrobenzoate de calciférol, puis du dinitrobenzoate de lumistérol que l'on cristallise en acétone-méthanol, F 141-142°. Le rendement est de l'ordre de 2 % par rapport au précalciférol.

La saponification par la potasse méthanolique conduit au *lumistérol* décrit par Windaus ([3]), F 117-118°, $[\alpha]_D^{20} + 190°$ ($c = 1$ %, acétone). Le spectre ultraviolet présente trois maxima à 272 mμ ($\varepsilon = 9\,400$), 278 mμ ($\varepsilon = 8\,880$), 294 mμ ($\varepsilon = 4\,300$).

Si l'on retient la structure $\Delta^{5.10(19).6.8}$ *cis*-triénique que nous avons attribuée au précalciférol ([4]), l'obtention de l'ergostérol et du lumistérol traduit la recyclisation photochimique entre les carbones 9 et 10.



(*) Par chauffage très modéré en solvant neutre.

([3]) A. Windaus, K. Dithmar et E. Fernholz, *Annalen der Chemie*, 493, 1932, p. 259.

([4]) L. Velluz, G. Amiard et B. Goffinet, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2076.

Il apparaît donc que la réaction de rupture en 9.10, qui engendre le précalciférol à partir de l'ergostérol, se prête à régression. Or, ce dernier fait vient à l'encontre de l'opinion généralement admise, selon laquelle le calciférol dérive de l'ergostérol par des transformations irréversibles ([5]). D'autre part, on ne peut plus affirmer que le lumistérol dérive nécessairement de l'ergostérol, puisque le précalciférol lui donne aussi naissance.

En conclusion, il est permis d'assigner au précalciférol le rôle d'intermédiaire-clef dans les différentes transformations que résume le schéma ci-dessus. La réversibilité de ces transformations est sans doute susceptible d'intéresser la biologie.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Application de la spectrographie Raman à la vérification de la pureté des carbures alléniques obtenus par transposition propargylique.* Note de MM. **Léon Piaux** et **Marcel Gaudemar**, présentée par M. Charles Dufraisse.

La transposition propargylique a été utilisée à la préparation d'un certain nombre d'hydrocarbures alléniques monosubstitués $R-CH=C=CH_2$ par action du bromure de propargyle sur les organomagnésiens; leurs spectres Raman ont été déterminés et ont permis de constater l'absence d'impuretés éthyléniques ou acétyléniques dans les carbures purifiés au moyen du nitrate d'argent en solution alcoolique.

L'obtention de carbures alléniques monosubstitués (diènes 1.2) à partir du bromure de propargyle $BrCH_2-C\equiv CH$ a été signalée par Charles Prévost et ses collaborateurs dans deux précédentes Notes ([1]), ([2]); l'application de la spectrographie Raman avait déjà permis l'identification du phényl-allène ou phényl-1 propadiène-1.2 obtenu par deux méthodes différentes ([2]).

Une application systématique de la méthode de transposition propargylique à la préparation du carbure allénique monosubstitué $R-CH=C=CH_2$ à partir de l'organomagnésien R—MgBr, suivie de la séparation de l'isomère acétylénique vrai par action du nitrate d'argent en solution alcoolique (réactif de Béhal) a permis d'obtenir les carbures suivants :

heptadiène-1.2 ou butyl-allène;
octadiène-1.2 ou *n*-amyl-allène;
méthyl-5 hexadiène-1.2 ou isobutyl-allène;
pentadécadiène-1.2 ou lauryl-allène;
phényl-1 propadiène-1.2 ou phényl-allène,

([5]) A. Windaus, *Sitzber. preuss. Akad. Wiss., Physik. math. Klasse*, 1937, p. 104.

([1]) C. Prévost, M. Gaudemar et J. Honigberg, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1186.
([2]) M. Gaudemar, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1945.

à l'état pur, prouvé par l'absence totale de raies éthyléniques ou acétyléniques dans les spectres Raman, et, pour le dernier, par comparaison détaillée avec les spectres des deux phényl-propynes isomères.

Les préparations détaillées, les constantes physiques et les spectres Raman complets seront publiés d'autre part.

Nous nous bornerons ici aux remarques suivantes, qui complètent les données déjà connues ([3]), ([4]) :

Les carbures alléniques monosubstitués aliphatiques sont caractérisés par deux raies fortes de fréquences voisines de 1100 et 1130 cm^{-1}, correspondant aux deux liaisons éthyléniques cumulées, et deux raies fortes vers 2 990 et 3 060 cm^{-1} dans le groupe des raies H. Nous avons trouvé également pour tous une raie faible de fréquence 1962 cm^{-1} — attribuée jadis par M. Bourguel et L. Piaux ([3]) à une impureté et qui paraît correspondre à la fréquence d'absorption infrarouge voisine de 1940 cm^{-1} signalée par divers auteurs ([5]) théoriquement interdite dans le spectre Raman ([4]), ([6]).

Il est tout à fait remarquable que, dans le spectre du phényl-allène, ainsi qu'il avait déjà été observé par Troyanowsky dans le cas du thiényl-allène (communication verbale), cette fréquence devienne la plus importante par son intensité : le phényl-allène possède en effet une raie très forte à 1940 cm^{-1} et une un peu moins forte à 1975 cm^{-1}, les fréquences alléniques usuelles paraissant abaissées à 1065 et 1080 cm^{-1}, autant qu'il soit possible de choisir dans un spectre particulièrement riche en raies dans la région 1000-1200 cm^{-1} du fait du noyau aromatique; ce choix a été facilité par comparaison avec le spectre du phényl-1 propyne-1 isomère, que nous avons refait, ce qui a confirmé les résultats antérieurement obtenus.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la synthèse de quelques 1.2-dialcoylcyclopentanes.* Note de MM. **Antonin Deluzarche** et **André Rudloff**, présentée par M. Louis Hackspill.

Dans le cadre d'une étude générale sur les hydrocarbures cyclopentaniques, il a été préparé quelques 1.2-dialcoylcyclopentanes à longues chaînes latérales. Les caractéristiques de tous ces corps ont été déterminées.

Les hydrocarbures cyclopentaniques du pétrole ont fait l'objet d'un certain nombre de travaux. La présence du cycle en C_5 a été signalée par

([3]) *Bull. Soc. Chim.*, 51, 1932, p. 1041.

([4]) H. Kopper et A. Pongratz, *Monatshefte*, 62, 1933, p. 78.

([5]) J. H. Wotiz et W. D. Celmer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 1860.

([6]) J. P. Mathieu, *Spectres de vibration et symétrie des molécules et cristaux*, Hermann et Cie, Paris, 1945, p. 422, 429 et 438.

von Braun dans des acides naphténiques; de même certains alcoylcyclopentanes à courtes chaînes ont été isolés dans des fractions inférieures du pétrole.

Les cyclopentanes polysubstitués supérieurs, peu connus à l'heure actuelle, pourraient cependant nous donner des renseignements utiles sur la constitution et les relations structure-propriétés physiques du pétrole.

Suida et Gemassmer [1] avaient abordé ce problème par la préparation de monoalcoylcyclopentanes, mais n'avaient pu préparer les dialcoylcyclopentanes à longues chaînes, dont ils avaient cependant signalé l'intérêt.

La préparation d'une première série de dialcoylcyclopentanes fait l'objet du présent travail.

Dans une Communication précédente [2], nous avons décrit la synthèse de quelques α-alcoylcyclopentanones à longue chaîne latérale.

La condensation de ces cétones avec les magnésiens d'halogénures aliphatiques à longues chaînes (C_4 à C_{12}) a permis la synthèse de quelques 1.2-dialcoylcyclopentanes jusqu'alors inconnus.

α-Alcoylcyclopentanones. — La préparation d'α-alcoylcyclopentanones à longue chaîne, par action d'un dérivé halogéné sur la cyclopentanone carbonate d'éthyle sodée, a déjà été décrite [3]. Malgré la longueur des opérations et les difficultés de préparation de la cyclopentanone carbonate d'éthyle, nous avons adopté cette méthode. Elle nous paraît la plus intéressante en vue de la synthèse d'α-alcoylcyclopentanones à cause des rendements élevés qu'elle permet.

Nous avons essayé d'autres réactions, en particulier la condensation d'un aldéhyde avec la cyclopentanone, ou l'action d'un iodure d'alcoyle sur la cyclopentanone α-glyoxalate d'éthyle.

Ces méthodes ne nous ont pas donné des rendements en α-alcoylcyclopentanones aussi élevés.

1.2-*dialcoylcyclopentanes.* — Leur préparation se fait par action d'un magnésien d'halogénure aliphatique sur une α-alcoylcyclopentanone. Après déshydratation de l'alcool tertiaire obtenu, l'hydrocarbure éthylénique est hydrogéné. Les rendements en hydrocarbure saturé sont de l'ordre de 70 %.

La purification du produit obtenu s'est faite en deux étapes :

---

(1) *Ber.*, 72, 1939, p. 1169.

(2) A. Maillard, A. Deluzarche et A. Rudloff, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 317.

(3) Nous devons signaler que l'emploi comme parfums des α-alcoylcyclopentanones que nous avons indiqué dans notre dernière Communication (*Comptes rendus*, 240, 1955, p. 317) a fait l'objet d'un brevet français de L. Givaudan et Cie S. A. (n° 779.789, 12 avril 1935) et des brevets étrangers correspondants (inventeur A. St. Pfau) portant sur la préparation des alcoylcyclopentanones à partir d'aldéhydes en C_4 à C_{10} et de la cyclopentanone (l'α-heptylcyclopentanone étant décrite dans le brevet).

1° Élimination des paraffines linéaires par traitement à l'urée ([4]).

2° Élimination des éthyléniques par lavages successifs à l'acide sulfurique concentré.

L'alcool tertiaire ainsi que l'hydrocarbure éthylénique, corps intermédiaires de la réaction, n'ont pas été isolés.

Dans le tableau ci-dessous nous donnons les constantes physiques des 1.2-dialcoylcyclopentanes saturés préparés auxquels nous avons ajouté celles de l'hexadécylcyclopentane (déjà connues) isomère de quatre d'entre eux.

				R. M.	
	E (°C).	$d_{20°}$.	I. R.$_D^{20°}$.	expérimentale.	théorique.
Hexadécylcyclopentane..........	179/6 mm Hg	0,8229	1,4575	97,39	96,97
1-dodécyl. 2-butylcyclopentane...	173/5 »	0,8238	1,4592	97,60	96,97
1-décyl. 2-hexylcyclopentane.....	178/6 »	0,8275	1,4610	97,49	96,97
1-nonyl. 2-heptylcyclopentane....	176/6 »	0,8265	1,4603	97,48	96,97
1.2-dioctylcyclopentane.........	199/12 »	0,8295	1,4625	97,53	96,97
1.2-diheptylcyclopentane........	172/13 »	0,8310	1,4592	87,50	87,74

MINÉRALOGIE. — *Une nouvelle espèce minérale : la vésignéite* $Cu_3Ba(VO_4)_2(OH)_2$. Note de M. **Claude Guillemin**, présentée par M. Charles Mauguin.

Au cours de recherches sur les vanadates cuprifères naturels, nous nous sommes aperçu que les spécimens labellés « calciovolborthite », provenant de Friedrichsrode, en Thuringe, ainsi que la plupart des échantillons de « volborthite » de l'Oural, étaient en réalité formés par une espèce nouvelle : vanadate basique de cuivre et de baryum. Nous avons dédié ce minéral à la mémoire du colonel Vésignié, à qui nous devons la plupart des spécimens que nous avons étudiés.

La vésignéite se présente généralement en agrégats lamellaires très semblables à ceux formés par la volborthite $Cu_3(VO_4)_2.3H_2O$; cependant, dans le gîte de Friedrichsrode, elle forme des macles polysynthétiques à contour pseudohexagonal atteignant au plus 0,5 mm de diamètre. La couleur du minéral varie du jaune vert au vert olive foncé, l'éclat en est vitreux, il existe un clivage net parallèle à l'aplatissement.

Les cristaux maclés sont trop petits pour permettre la détermination des paramètres cristallins et de la symétrie. Cependant, le minéral fournit un diagramme de Debye-Scherrer nettement différent de ceux obtenus avec la volborthite, la tangéite $CuCa(VO_4)(OH)$ ou la mottramite $PbCu(VO_4)(OH)$, les distances réticulaires en angströms sont :

([4]) Complexes urée-alcanes : J. Colonge et J. Berthoux, *Bull. Soc. Chim.*, 1952, p. 211.

6,96 f	2,96 m	2,29 mF	1,65 ff
4,95 m	2,71 mF	1,92 ff	1,61 f
4,58 m	2,55 m	1,82 f	1,51 ff
3,54 ff	2,47 f	1,74 ff	1,47 f
3,20 F			

Ce diagramme est très semblable à celui donné par la bayldonite, minéral monoclinique, de formule $Cu_3Pb(AsO_4)_2(OH)_2$.

La vésigniéite possède les propriétés optiques suivantes : biaxe négatif, avec 2 V proche de 60°. La bissectrice aiguë est perpendiculaire au plan de clivage, n_g se trouve suivant l'allongement. Les indices de réfraction sont : $n_p = 2,04$, $n_m = 2,07$, $n_g = 2,08$, l'extinction est oblique et à 10° des plans de macles. La densité de la vésigniéite est de $4,05 \pm 0,03$, la dureté est comprise entre 3 et 4.

Nous avons pu obtenir un produit artificiel identique à la vésigniéite, par différentes méthodes : *a.* en effectuant une hydrolyse de la volborthite artificielle par une solution d'acétate de baryum, en opérant à 180°; *b.* par hydrolyse du métavanadate de baryum en présence d'une solution de nitrate de cuivre; *c.* par attaque de la malachite $CuCO_3Cu(OH)_2$ et de la withérite $BaCO_3$, par l'acide vanadique, en opérant à 180° en tube scellé. Il se forme alors un mélange de vésigniéite et de cuprite.

Nous avons effectué une microanalyse du minéral provenant de Friedrichsrode conjointement à une analyse de vésigniéite artificielle préparée à partir de la volborthite, les résultats en sont les suivants :

1. Vésigniéite naturelle, Friedrichsrode, Thuringe : prise 14 mg;
2. Vésigniéite artificielle : prise 450 mg.

	1.	2.
CuO	37,6	39,8
BaO	23,9	26,4
V_2O_5	31,2	30,8
H_2O^+	3,5	3,1
Insoluble	3,3	—
	99,5	100,1

ce qui recalculé à 100 après déduction des impuretés, nous donne :

	1.	2.
CuO	39,1	39,7
BaO	24,9	26,4
V_2O_5	32,4	30,8
H_2O	3,6	3,1

malgré l'imprécision d'une analyse effectuée sur 14 mg de prise, nous trouvons une bonne concordance entre nos résultats. Nos calculs, basés sur l'analyse du produit artificiel, nous conduisent à un minéral de formule $Cu_3Ba(VO_4)_2(OH)_2$,

dont la composition théorique est $CuO = 40,3$, $BaO = 25,9$, $V_2O_5 = 30,7$, $H_2O = 3,1$,

La vésigniéite se déshydrate entre 445 et 530°.

Gisements. — 1° Friedrichsrode, Thuringe : dans ce gîte de manganèse, associé à des roches basaltiques et formé par des couches parallèles de minerais (psilomélane vanadifère, hausmannite et crednérite) avec barytine et plus rarement calcite, la vésigniéite se trouve dans de petites cavités géodiques, elle apparaît s'être formée tardivement, postérieurement à la malachite.

2° Agalik, Uzbékistan, U. R. S. S. : où la vésigniéite se présente en poudre verdâtre, sur un grès quartzeux. Le spécimen était labellé kolovratite.

3° Perm, Oural, U. R. S. S. : la vésigniéite, postérieure à la malachite, se trouve sur un grès à gros grains quartzeux.

4° Paradox Valley, Montrose County, Colorado, U. S. A. : nous assimilerons à la vésigniéite, le vanadate de cuivre et de baryum décrit par Hillebrand et Merwin, 1924 [1]. Ce minéral, biaxe négatif, dont l'indice moyen de réfraction était de 2,03, se trouvait intimement lié à des vanadates d'uranium.

MINÉRALOGIE. — *Caractères thermiques des arséniates de la famille de l'érythrite* $(AsO_4)_2Co_3.8H_2O$. Note de M. **Raymond Pulou**, présentée par M. Charles Mauguin.

Le fer, le magnésium, le cobalt, le nickel et le zinc donnent cinq arséniates naturels nommés respectivement symplésite, hoernésite, érythrite, annabergite et koettigite, qui forment une série d'isotypes.

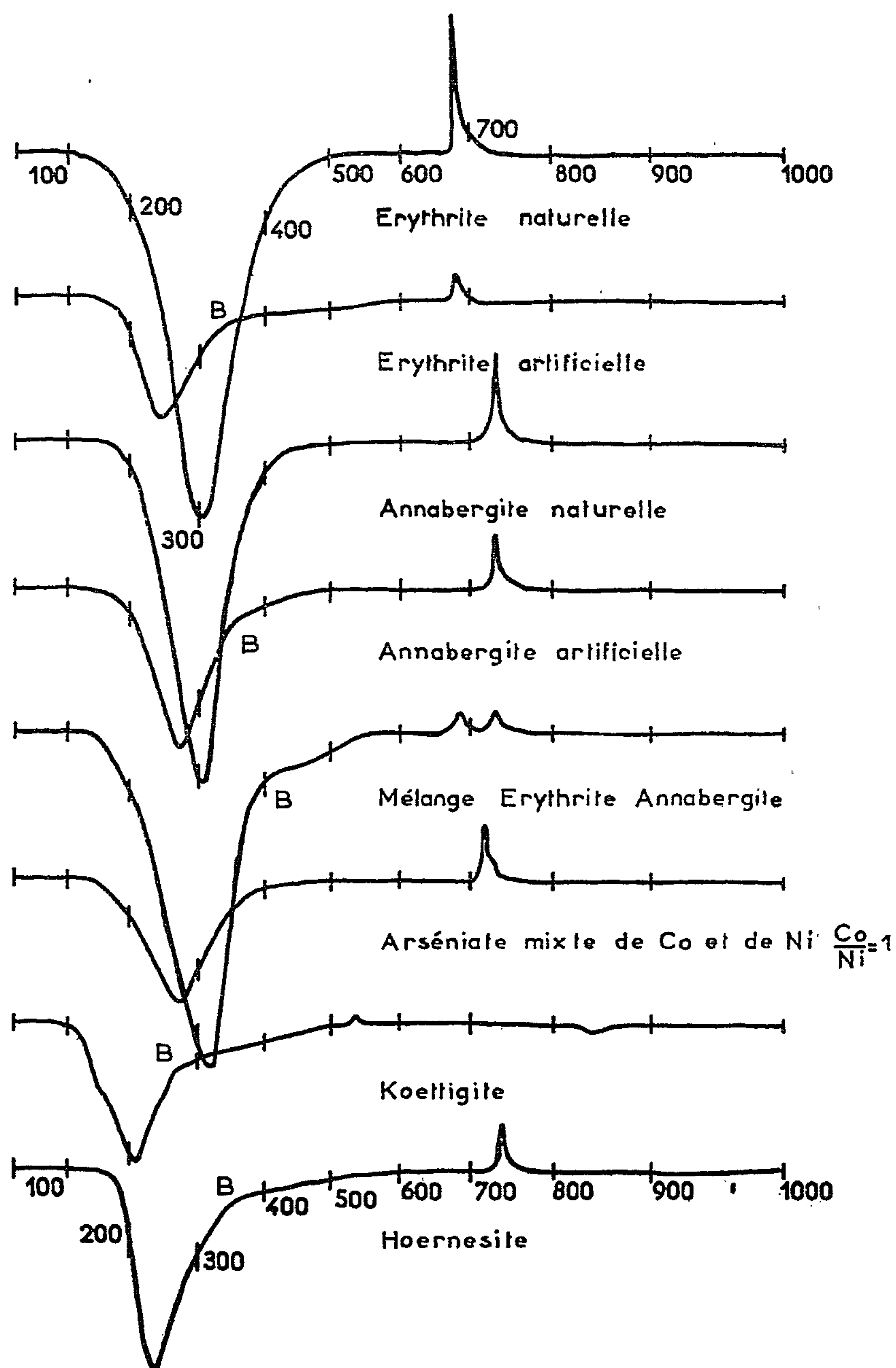
Érythrite et annabergite sont des minéraux courants dans les produits d'altération des gîtes arséniés. Les trois autres arséniates sont plus rares et nous avons dû en réaliser les synthèses pour les obtenir en masses suffisantes et parfaitement purs.

Préparation. — Le procédé de préparation est inspiré de A. de Schulten [1] qui l'a utilisé pour la koettigite. On dissout dans un grand volume d'eau distillée, des masses faibles et équimoléculaires d'arséniate disodique et du sulfate du métal envisagé (ou d'un mélange de sulfates si l'on désire préparer un terme mixte). Nous avons mélangé lentement par volumes égaux deux solutions contenant, l'une 1/100e de molécule d'arséniate et l'autre 1/100e de molécule de sulfate dans 1,5 l d'eau; une vive agitation disperse le précipité floconneux à mesure qu'il se forme. Ce précipité se rassemble ensuite en une couche volumineuse qui se tasse peu à peu à mesure que progresse la cristallisation.

(1) *Amer. J. Sc.*, 8, 1924, p. 201.

(1) *Bull. Soc. franç. Minér.*, 26, 1903, p. 91.

Le temps approximatif nécessaire pour une complète cristallisation varie suivant le métal considéré : érythrite, 2 mois; annabergite, 15 jours;



arséniate de nickel et de cobalt (Co/Ni = 1), 1 mois; koettigite, 6 jours; hoernésite, 8 jours. Les difficultés dues à l'oxydation du fer ferreux ne nous ont pas permis jusqu'ici de préparer la symplésite. On notera,

d'autre part, que malgré la parenté du cobalt et du nickel, l'arséniate de cobalt cristallise beaucoup moins vite que celui de nickel.

CARACTÈRES THERMIQUES GÉNÉRAUX. — Les essais thermiques ont été réalisés par analyse différentielle ([2]) sur prise d'essai de 5 dg dans un courant d'air sec de 20 cm^3/mn, avec élévation de température quasi linéaire jusqu'à 1000° C en 1 h 15 environ.

Tous les diagrammes sont semblables et caractérisés par une dissociation fortement endothermique (Ed) avec déshydratation suivie d'une recristallisation brutale et exothermique (Ex).

Les rayons X montrent qu'entre le crochet Ed et le crochet Ex, la matière est vitreuse; à température supérieure, elle donne un orthoarséniate anhydre.

Le crochet Ed présente parfois une brisure B après laquelle la montée de la courbe se trouve très ralentie : ce phénomène, confirmé par l'analyse pondérale, est dû à l'adsorption énergique d'une partie de l'eau dans le verre.

CARACTÈRES THERMIQUES PARTICULIERS. — *Érythrite.* — Nous avons utilisé un échantillon largement cristallisé, sans indication de provenance, ainsi qu'un produit de nos synthèses. Le crochet Ex qui débute vers 660° est exceptionnellement aigu; la recristallisation est brutale et l'important dégagement de chaleur peut être mis directement en évidence en chauffant une lame d'érythrite dans un creuset : vers 660°, le cristal devient subitement incandescent, la forme extérieure du cristal n'a pas changé, mais on voit au microscope que le produit recristallisé est constitué par un assemblage désordonné de fins cristaux biréfringents d'arséniate de cobalt anhydre.

Annabergite. — Un des échantillons étudiés provenait du Laurium (Grèce), il se présentait en fines lamelles rayonnantes d'un vert vif; un autre échantillon avait été préparé au laboratoire. Le crochet Ex débute à 720°.

Arséniate mixte de cobalt et de nickel (Co/Ni = 1). — On n'a qu'un seul crochet Ex qui débute vers 700°, position intermédiaire entre celles des crochets de l'érythrite et de l'annabergite.

Koettigite. — Nous avons étudié l'arséniate de synthèse. Le crochet Ex, à 525°, est peu marqué. Vers 840° est apparu un petit crochet endothermique dont l'origine reste à expliquer.

Hoernésite. — Nous avons étudié l'arséniate de synthèse. Le crochet Ex débute à 730°.

CONCLUSION. — Les caractères thermiques sont conformes à l'isotypie des termes de la famille de l'érythrite. Ils permettent de distinguer ces

---

([2]) L. CAPDECOMME et R. PULOU, *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 77, 1954, p. 969.

minéraux entre eux, et avec plus de sensibilité que les diagrammes de rayons X en ce qui concerne l'érythrite, l'annabergite, leurs composés mixtes et la koettigite. Par contre, hoernésite et annabergite se distinguent difficilement par voie thermique.

MINÉRALOGIE. — *Sur la formation par voie thermique de phospho-tridymite et de phospho-cristobalite à partir de phosphate neutre d'aluminium précipité.* Note de M. **Jean Papailhau**, présentée par M. Charles Mauguin.

L'orthophosphate d'aluminium pur PO_4Al cristallise difficilement sous l'influence de l'élévation de température. On n'obtient la phospho-tridymite qu'avec des minéralisateurs actifs et par l'intermédiaire de la phospho-cristobalite. Les minéralisateurs les plus efficaces semblent être les sels à structure typiquement ionique.

On sait que l'orthophosphate d'aluminium PO_4Al montre une structure isotype de celle de la silice SiO_2. Aux trois variétés de la silice anhydre : quartz, tridymite et cristobalite correspondent trois autres variétés que nous appellerons : phospho-quartz (ou berlinite), phospho-tridymite et phospho-cristobalite. W. R. Beck ([1]) a déterminé les températures de transformation du PO_4Al, toutes un peu inférieures aux températures correspondantes de la silice anhydre.

Nous avons étudié la formation de phospho-tridymite et de phospho-cristobalite à partir de précipité hydraté de phosphate d'alumine. L'étude a été réalisée par analyses thermiques différentielles (ATD) et contrôlée par diagrammes de rayons X de Debye et Scherrer. Toutes les A. T. D. ont été faites jusqu'à 1000° C dans un four dont la montée en température, à peu près linéaire, durait 80 mn environ.

Le phosphate d'aluminium précipité pur cristallise très difficilement. Le diagramme de rayons X du précipité porté à 1000° C montre une amorce de cristallisation en phospho-tridymite ou phospho-cristobalite (les raies ultimes de chaque espèce se superposent sensiblement).

Nous avons eu recours à des éléments minéralisateurs : leur action se révèle très efficace. D'une manière générale, la cristallisation du PO_4Al, précipité donne à 1000° C la phospho-cristobalite, bien que d'après Beck la phospho-tridymite soit la variété stable de 815 ± 4 à $1025 \pm 50°$ C.

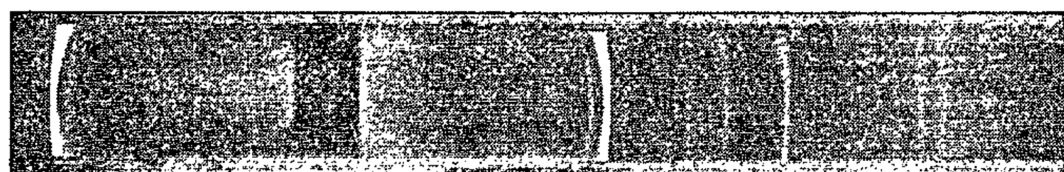
La phospho-tridymite est atteinte par l'intermédiaire de la phospho-cristobalite, résultat analogue à celui qui a été constaté dans le cas de la silice ([2]). En effet, deux A.T.D. réalisées sur du phosphate d'alumine contenant 6 % de fluorure de potassium ont été arrêtées l'une à 750° C

([1]) *J. Amer. Ceram. Soc.*, 32, 1949, p. 147-151.

([2]) C. N. Fenner, *Amer. J. of Sciences*, 36, 1913, p. 331-384.

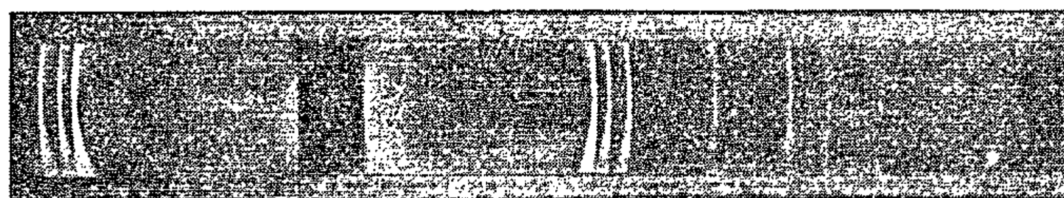
et l'autre à 1000° C. Les diagrammes de poudre réalisés sur les deux échantillons montrent le premier une phospho-cristobalite bien cristallisée (*fig.* 1) et le second une phospho-tridymite presque pure (*fig.* 2).

fig:1



M 1974.

fig:2



M 1983.

Clichés de Debye et Scherrer obtenus à partir de PO_4Al cristallisé par élévation de température et à l'aide d'un minéralisateur (6% FK).

Fig. 1. — A 750°C phospho-cristobalite. — Fig. 2. — A 1000°C phospho-tridymite.

D'une manière générale, les sels alcalins sont favorables à la cristallisation. Nous avons trouvé que les fluorures et carbonates de sodium et de potassium provoquent une réaction soudaine de cristallisation qui se traduit à l'A.T.D. par un crochet exothermique (par contre, la transformation éventuelle phospho-cristobalite → phospho-tridymite n'apparaît pas, car elle correspond vraisemblablement à une variation trop faible de l'énergie réticulaire). En outre, l'addition progressive du minéralisateur provoque un abaissement continu de la température de cristallisation que l'on peut suivre sur les courbes A.T.D. successives par le déplacement du crochet correspondant. Au-delà d'un certain taux, l'addition de minéralisateur est pratiquement inefficace.

Jusqu'à un taux de 6 %, l'addition de sodium, sous forme de fluorure, n'a donné à 1000° C que de la phospho-cristobalite; au-delà apparaît la phospho-tridymite. Sous forme de carbonate, même pour un taux de 8 %, il n'a donné que de la phospho-cristobalite. Pour une même quantité d'alcalin, le fluorure provoque une cristallisation à température plus basse que le carbonate : l'activité de l'anion F^- apparaît donc nettement (l'abaissement de la température de cristallisation est d'environ 70° C avec 1 % Na et de 220° C avec 8 % Na).

Le potassium, sous forme de fluorure ou de carbonate a une action différente de celle du sodium. Il a permis de réaliser facilement la phospho-tridymite. A l'A.T.D., on obtient une phospho-tridymite pratiquement exempte de phospho-cristobalite avec 6 % K sous forme de fluorure et 8 % K sous forme de carbonate. Les températures de cristallisation

notées dans le cas de deux sels homologues (FK et FNa) sont toujours plus élevées à concentration égale en poids de métal, avec le sel de potassium (de 170 à 200° C en moyenne).

Les fluorures et carbonates de sodium et de potassium ne semblent pas agir comme fondants proprement dits, mais plutôt à l'état solide. En effet, les températures de cristallisation observées peuvent être inférieures de près de 300° C aux températures de fusion de ces divers sels : une fusion de type eutectique n'est pas une explication vraisemblable. Sur les produits de l'A.T.D. arrêtée immédiatement après la cristallisation, nous n'avons jamais observé d'indice de fusion dans l'échantillon. Les analyses thermiques pondérales réalisées montrent que le départ d'eau est fortement freiné si le PO_4Al contient des minéralisateurs. On doit penser que l'eau a dans la cristallisation un rôle important que nous nous efforcerons de préciser par la suite.

Nous avons aussi étudié l'action du borate et du tungstate de sodium qui sont des fondants classiques. La cristallisation en phospho-cristobalite ne commence que pour des températures correspondant sensiblement à la fusion des sels introduits, ce qui montre qu'ils agissent bien comme fondants au sens de Le Chatelier [3].

CRISTALLOGRAPHIE. — *Théorie morphologique des cristaux appartenant aux mériédries non centrées.* Note de MM. **Jean-Claude Monier** et **Raymond Kern**, présentée par M. Charles Mauguin.

La cristallographie géométrique se borne à indiquer les formes de l'holoédrie modifiables dans une mériédrie. Elle ne prévoit pas si une modification se produit ou non, si la forme modifiée est droite ou gauche, elle ne distingue pas les formes directes et inverses. Nous proposons une théorie énergétique des mériédries non centrées basée sur l'état de polarisation de surface des cristaux.

Les théories morphologiques établies jusqu'à ce jour ne résolvent pas le problème des mériédries non centrées. Celles de Bravais, Friedel, Donnay et Harker qui font intervenir la notion de densité réticulaire ne peuvent régir que les seules formes à symétrie centrée, puisque tout réseau période possède lui-même un centre de symétrie. Celles de Kossel, Stranski, Kleber et Hartman, qui sont fondées sur des considérations énergétiques, sont également impuissantes sans apport d'une modification importante.

En effet, les théories énergétiques font une hypothèse simplificatrice : elles reposent sur la notion d'énergie de sédimentation, W, d'une face d'un cristal idéal, c'est-à-dire, d'un cristal dont les particules ont la même configuration qu'elles se trouvent à la surface ou à l'intérieur. Or, il se produit en surface

---

[3] Le Chatelier, *Comptes rendus*, 163, 1916, p. 948.

une polarisation P_f des particules, différente de la polarisation P_i des particules au sein du cristal. Cette polarisation P_f est due au fait que le champ cristallin n'a pas en surface la même symétrie qu'il possède à l'intérieur du cristal. Ceci nous conduit non plus à considérer le cristal idéal avec $P_f = P_i = 0$ comme ce fut le cas dans les précédentes théories, mais à considérer un cristal réel où P_f et P_i ont des valeurs non nulles différentes entre elles.

Nous allons montrer, d'une façon tout à fait générale et très schématique, pourquoi le jeu de la polarisation des particules en surface ne se manifeste pas dans la morphologie des cristaux centrés et comment il rend compte des formes des mériédries non centrées.

Soit un cristal pouvant être divisé, à l'aide d'un raisonnement de cinétique, en petites unités de croissance qui contiennent des particules constitutives du cristal. Donnons à ces unités une forme parallélépipédique dans laquelle les faces opposées A et $\bar{A}$ contiennent des particules de polarisabilité α_A et $\alpha_{\bar{A}}$. (Ceci n'implique pas obligatoirement que ces unités existent dans la phase ambiante.) Un cristal se terminera donc par deux faces opposées A et $\bar{A}$ dont nous allons évaluer les vitesses de croissance.

La sédimentation d'une particule sur une face du cristal réel peut être décomposée en deux termes : 1° une dépolarisation du site où doit se fixer la particule (la valeur de P_f amenée à P_i), ce qui nécessite une énergie d'activation D; 2° une fixation proprement dite qui fait intervenir une énergie W dans le sens indiqué par Kossel et Stranski. L'énergie d'activation D est fonction des polarisabilités α des particules de la face du cristal et du champ H de cette face, ce que nous écrivons $D = 1/2\,\alpha[\mathrm{grad}(W)]^2$, en admettant que l'énergie W peut être assimilée au potentiel de la face. La probabilité composée de ces deux termes s'exprime par

$$p = \left[1 - \exp\left(-\frac{W}{kT}\right)\right] \exp\left(-\frac{\alpha|\mathrm{grad}(W)|^2}{2kT}\right).$$

Examinons les cas des cristaux à symétries centrée et non centrée.

1° *Cristaux à symétrie centrée.* — Deux faces en regard A et $\bar{A}$ sont équivalentes ($\alpha_A = \alpha_{\bar{A}}$). Pour le cristal réel on a $W_A = W_{\bar{A}}$ et $D_A = D_{\bar{A}}$, d'où $pA/p\bar{A} = 1$. Ce résultat est le même que celui obtenu à partir des précédentes théories énergétiques qui négligent les effets de polarisation de surface ($D_A = D_{\bar{A}} = 0$).

2° *Cristaux à symétrie non centrée.* — Deux faces en regard A et $\bar{A}$ ne sont pas équivalentes ($\alpha_A \neq \alpha_{\bar{A}}$). Pour le cristal réel, on a $W_A = W_{\bar{A}}$ et $D_A \neq D_{\bar{A}}$, d'où

$$\frac{pA}{p\bar{A}} = \exp\left(-\frac{(\alpha_A - \alpha_{\bar{A}})\,|\mathrm{grad}(W)|^2}{2kT}\right).$$

Dans le cas du cristal idéal des précédentes théories l'énergie d'activation D

est négligée et $pA/p\bar{A} = 1$. Par conséquent, seule la considération des polarisations de surface peut rendre compte des mériédries non centrées.

Nous pouvons donc prévoir que si un cristal appartient à un groupe de symétrie non centré et présente une forme modifiable :

a. les faces A et $\bar{A}$ de cette forme ont un développement inégal si la différence $\alpha_A - \alpha_{\bar{A}}$ est grande, un développement égal (la forme est celle de l'holoédrie ou d'une hémiédrie centrée) si $\alpha_A - \alpha_{\bar{A}}$ est petit;

b. la forme du cristal est celle de l'holoédrie ou d'une hémiédrie centrée, si l'énergie du cristal [proportionnelle à grad(W)] est faible;

c. les faces (A ou $\bar{A}$) qui ont le plus grand développement sont celles qui contiennent la particule la plus polarisable (probabilité de fixation la plus faible).

Les conditions qui *doivent* être réalisées *simultanément* pour qu'un cristal de symétrie non centrée présente une ou des formes modifiées, sont les suivantes :

1° les formes modifiables doivent avoir, pour apparaître, une énergie (W) suffisamment faible (par rapport aux autres formes du cristal);

2° la structure cristalline doit pouvoir être divisée parallèlement aux faces des formes modifiables en unités de croissance dissymétriques par absence de centre;

3° les unités dissymétriques doivent contenir dans deux plans structuraux opposés des particules dont la différence de polarisabilité est grande;

4° l'énergie de liaison du cristal doit être supérieure à environ 10 kcal/mol

La vérification expérimentale de cette théorie est en cours sur des cristaux de types structuraux variés : blende, ZnO, $CuFeS_2$, $NaBrO_3$, $LiRbSO_4$, calamite, epsomite et sur des cristaux organiques.

Si cette vérification peut être suffisamment étendue, elle constituera non seulement une interprétation des mériédries non centrées, mais encore une preuve nette de l'état de polarisation de la surface des cristaux.

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Synthèse et identification de deux oxydes doubles de tantale et d'étain.* Note de Mme **Madeleine Gasperin**, présentée par M. Charles Mauguin.

Nous avons obtenu, au cours d'essais de fabrication de cassitérite tantalifère par fusion des deux oxydes SnO_2 et Ta_2O_5, deux oxydes doubles de tantale et d'étain. Ils apparaissent tous deux en très faible quantité, insuffisante pour une analyse chimique, et leur identification a été faite uniquement aux rayons X, par leur cliché de poudre.

1. $SnTaO_3$. — En chauffant au four solaire, à Montlouis, un mélange d'oxyde d'étain et d'oxyde de tantale à 10 % de Ta_2O_5 en poids, on obtient dans la partie cristallisée :

a. des cristaux blancs de cassitérite pure;

b. des cristaux teintés de bleu de cassitérite tantalifère;

c. une poudre jaune, microcristalline, presque entièrement isotrope en lumière polarisée.

Les raies Debye-Scherrer de ce dernier produit révèlent un corps très bien cristallisé différent de la cassitérite et de l'oxyde Ta_2O_5. Elles s'interprètent complètement, en faisant abstraction de deux raies très faibles, en rapportant ce composé au système cubique simple. Sa maille $a = 3,880 \pm 0,004$ Å le classe dans les isotypes pseudocubiques de la perovskite $CaTiO_3$ et l'on peut lui donner la formule $SnTaO_3$.

En supposant le réseau cubique, les atomes se placent dans les positions suivantes du groupe $Pm3m$:

$$1\,Sn : 0, 0, 0; \quad 1\,Ta : \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}; \quad 3\,O : 0\,\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \ \frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{2}, \ \frac{1}{2}\frac{1}{2}\,0.$$

Les intensités calculées à partir des facteurs de structure sont en assez bon accord avec les intensités observées, mais la déformation du réseau réel par rapport au réseau cubique idéal a pour effet d'augmenter sur le cliché l'intensité des plans tels que $(h+k+l) = 2n+1$.

L'ion tétravalent est ici le tantale, l'ion bivalent l'étain avec les distances $Ta - O = 1,940$ Å, $Sn - O = 2,743$ Å : ce composé se rapproche ainsi de l'oxyde double $CdTiO_3$ dans lequel $Ti - O = 1,94$ Å et $Cd - O = 2,70$ Å, et est probablement comme lui monoclinique. La densité calculée avec $Z = 1$ est de 10,04 g cm^3. Les raies les plus intenses sont (100) i, $d = 3,88$ Å; (110) i, $d = 2,74$ Å; (210) ai, $d = 1,73$ Å et (211) ai, $d = 1,58$ Å.

2. $Sn_2Ta_2O_7$. — Si l'on met dans la bobine à induction d'un four à haute fréquence un cube de poudre agglomérée composé à poids égal de SnO_2 et Ta_2O_5, et comportant en son centre un globule d'étain, on obtient après chauffage dans la partie transformée :

a. des cristaux en aiguille blancs de cassitérite pure;

b. des parties vitreuses vertes que le cliché de rayons X révèle comme un mélange de cassitérite, d'oxyde Ta_2O_5 initial, et d'un produit nouveau.

Ce produit a pu être isolé au microscope : il est jaune, transparent et isotrope en lumière polarisée. Son cliché de poudre révèle un corps cubique à faces centrées de paramètre $a = 10,48$ Å. Il se place certainement dans la série suivante d'oxydes doubles cristallisant dans le système cubique, groupe $Fd3m$ type koppite $(Nb, Fe)_2(Ca, Ce, Na, K)_2O_7$:

$Z = 8$.

	Poids moléculaire.	*a*.	Densité.
$Pb_2Sb_2O_7$	769,9	10,40	9,09
$Ca_2Ta_2O_7$	553,9	10,37	6,60
$Cd_2Nb_2O_7$	522,6	10,37	6,22
$Cd_2Ta_2O_7$	698,6	10,38	8,30
$Sn_2Ta_2O_7$	727,16	10,48	8,34

Notre composé s'insère bien dans cette série. Ce fait a été vérifié en calculant les intensités à partir des facteurs de structure des atomes dont les positions sont :

$$16\,\mathrm{Ta} : \ \frac{1}{8}\frac{1}{8}\frac{1}{8}; \qquad 16\,\mathrm{Sn} : \ \frac{5}{8}\frac{5}{8}\frac{5}{8}; \qquad 8\,\mathrm{O}_1 : \ \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}; \qquad 48\,\mathrm{O}_2 : \ x\,0\,0.$$

En prenant $x = 0,20$ (pour les autres oxydes doubles, x varie entre 0,19 et 0,21) les intensités calculées pour les 28 première réflexions s'accordent exactement avec les intensités observées sur le cliché. Les raies les plus intenses sont (222) i, $d = 3,03$ Å; (400) ai, $d = 2,62$; (440) ai, $d = 1,86$; (622) ai, $d = 1,58$; (444) f, $d = 1,511$.

En conclusion, l'existence de l'oxyde $SnTaO_3$ met en relief la similitude des ions Ta^{4+} et Ti^{4+}. Les ions Cd^{2+} et Sn^{2+} sont probablement de taille voisine, mais on ne peut rien déduire de la distance Sn—O ou Cd—O des composés du type pérovskite : en réalité, les oxygènes sont légèrement déplacés par rapport à la position idéale correspondant à la symétrie cubique et cette distance est plus faible. Enfin, l'agent réducteur ayant permis la formation des ions Sn^{2+} et Ta^{4+} à partir de Sn^{4+} et Ta^{5+} a probablement été l'étain libéré par la dissociation de l'oxyde SnO_2 à la température du four solaire.

Dans le cas de $Sn_2Ta_2O_7$, la présence de Sn^{2+} s'explique par celle du globule métallique.

PALÉONTOLOGIE. — *Signification paléocéanographique des calcaires noduleux à faciès* ammonitico rosso. Note (*) de M. **Gabriel Lucas**, présentée par M. Charles Jacob.

Les *ammonitico rosso* ne sont que des cas particuliers de sédiments vaseux pélagiques, auxquels ils sont toujours associés. Ils ont dû se former sur des seuils sous-marins relativement profonds, ou bien à la crête bordière de talus continentaux.

J'ai pu montrer [1] que les calcaires noduleux à faciès *ammonitico rosso* du Jurassique sont d'anciennes vases, partiellement cimentées, puis soumises à une compaction importante et à d'intenses actions chimiques. Stratigraphiquement, ils se présentent quelquefois comme des accidents interstratifiés dans une série calcaréo-argileuse grise à faciès pélagique. Souvent, ils succèdent, soit à une lacune stratigraphique probablement sans émersion, soit à des calcaires franchement néritiques, soit à des séries évoquant déjà des faciès pélagiques (calcaires à chailles), ces deux derniers types pouvant être entremêlés; ils supportent, en règle générale, des formations grises calcaréo-argileuses franchement pélagiques. Parfois [Argovien du Bon

---

(*) Séance du 1er juin 1955.

(1) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1909 et 2000.

Thaleb ([2])], de courtes lentilles amygdalaires, épaisses par exemple de 1,50 m, et visibles sur 20 m environ, de véritables brèches à éléments néritiques (fragments de calcaires à Algues, à Polypiers, à grands Foraminifères imperforés tels que des *Rheophax*) accompagnés de morceaux de calcaires à Radiolaires, leur sont associés; parfois encore, des bancs de « *calcare ammonitico rosso* » typique alternent avec des bancs de grès, dont la puissance peut atteindre 2 à 3 m, et dont la surface est couverte de « *ripple marks* » polygonaux irréguliers [Aïn el Hamra du Bechtout, près du Tiaret ([3])]. Cartographiquement aussi, lorsqu'il est possible de le vérifier, ils paraissent passer latéralement, d'un côté au moins, à des formations pélagiques grises. Rappelons que, d'après M. Lemoine ([4]), les marbres de Guillestre des Alpes briançonnaises sont l'équivalent latéral de marnes et calcaires à bandes siliceuses.

En fait, on doit considérer les calcaires noduleux *ammonitico rosso* comme un faciès particulier de formations calcaréo-marneuses grises (marnes ou calcaires argileux, calcaires à *Cancellophycus*, calcaires à bandes siliceuses, calcaires tithoniques, etc.). La teinte grise, due à un pigment pyriteux, implique que ces séries pélagiques sont de caractère hautement réducteur. De ces roches, dont l'extension géographique et stratigraphique est souvent très grande, nos calcaires noduleux ne se différencient que par des caractères commandés par leur chimisme : milieu franchement oxydant (gangue), plus réducteur par place (nodules à chlorite) n'atteignant jamais le degré marqué par la pyrite; ceci commande leur couleur, leur structure rognonneuse, l'importance de la compaction, qui à son tour contribue à occasionner une très forte « réduction stratigraphique »; quelques mètres ou dizaines de mètres correspondent à quelques centaines de mètres du sédiment pélagique normal. L'action des courants, déblayant la vase non cimentée, est parfois manifeste, et agit dans le même sens.

A quelle profondeur se situait un milieu générateur si particulier ? Notons l'uniformité du faciès, son analogie avec les faciès gris voisins, l'absence de matériel détritique, sauf dans des cas très particuliers comme l'Aïn el Hamra; l'abondance de la faune pélagique et le caractère du benthos, formé de débris appartenant à un très petit nombre de groupes (Échinodermes, Posidonomyes) : tout semble indiquer d'assez grandes profondeurs, comme celles d'un talus continental, de 200 à 2 000 m, par

---

([2]) J. Bertraneu, *Monogr. région.*, 1re série, n° 5, *XIXe Congrès Géol. Intern.*, Alger, 1952.

([3]) J. Ranoux, *Bull. Serv. Carte Géol. Alg.*, *Trav. récents Collab.*, III, p. 175-188, Alger, 1952.

([4]) *Bull. Soc. Géol. de France*, 6e série, 3, 1953, p. 105 à 120.

([5]) *Monogr. région.*, 1re série, n° 21, *XIXe Congrès Intern.*, Alger, 1952.

exemple. Un argument inattendu est fourni par les Astrangiidés qui, dans l'Argovien de Batna, encroûtent les nodules : dans la nature actuelle, cette famille de Polypiers coloniaux est pratiquement cantonnée dans des eaux assez profondes; et les *Podoseris* du Crétacé n'étaient pas non plus des formes néritiques (J. Alloiteau, communication orale).

On est donc amené à évoquer, comme je l'ai déjà fait [(6), p. 123], des crêtes sous-marines formant relief au-dessus des fonds bathyaux voisins; des rebords de talus continentaux répondraient aussi aux caractères recherchés; ils permettraient en même temps d'expliquer, par la proximité de zones deltaïques, l'alternance avec des grès, aussi bien que, par des éboulements ou des entraînements de débris (6) le long d'une côte à pente très forte, les brèches où sont mélangés débris néritiques et pélagiques.

La conception d'un tel paysage de seuils sous-marins et de talus s'accorde très bien avec le jeu de courants, agissant mécaniquement pour enlever parfois les éléments fins non cimentés, mais surtout chimiquement. C'est du reste dans des conditions très comparables qu'on a, dans la nature actuelle, rencontré des nodules calcaires de vase à Globigérines cimentée (7) dont les caractères rappellent de près ceux des roches étudiées ici.

MYCOLOGIE. — *Sur la nature ribonucléique du corps paranucléaire et ses relations avec la différenciation du sexe chez* Allomyces javanicus. Note de **M. Gilbert Turian**, présentée par M. Roger Heim.

Les gamètes d'*Allomyces javanicus* Kniep possèdent un corps paranucléaire basophile répondant positivement à tous les tests cytochimiques de détection de l'acide ribonucléique. La basophilie plus intense des gamétanges femelles et les dimensions plus massives du corps paranucléaire des gamètes femelles permettent d'entrevoir une relation entre la richesse du cytoplasme en acide ribonucléique et la nature du sexe.

Les cellules mobiles, tant gamètes que zoospores, des Blastocladiales présentent toutes la particularité de posséder un noyau emboîté dans un corps paranucléaire en forme de croissant de lune plus ou moins épais (*fig.* 1).

La nature et la fonction de cet organite sont encore mal connues. Barrett (1) en a fait un « corps nutritif » (food body) jouant un rôle de réserve cellulaire. Cette hypothèse a eu plus récemment les faveurs d'Emerson (2). Hatch (3), qui a étudié l'évolution de ce corps paranucléaire

(6) J. Bourcart, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 738; Nohno Ikebe, *C. R. XIXe Session Congrès Géol. Intern.*, Section IV, p. 85, Alger, 1952; Erick S. Norin, *ibid.*, p. 87.

(7) J. Murray et A. F. Renard, *Report on Deep Sea deposits*, London, 1891.

(1) *Bot. Gaz.*, 54, 1912, p. 353.

(2) *Lloydia*, 4, 1941, p. 77.

(3) *Ann. Bot.*, 49, 1935, p. 623; *Ann. Bot.*, N. S. 2, 1938, p. 583.

(nuclear cap) dans les gamètes d'*Allomyces arbusculus* Butl., le considère comme étant d'origine mitochondriale.

D'emblée un premier fait, d'ordre tinctorial, nous a frappé lors de l'étude cytologique du corps paranucléaire des gamètes d'*Allomyces javanicus* Kniep : l'affinité particulière de cet organite, non seulement pour le vert Janus B, colorant spécifique des chondriosomes, mais aussi pour tous les autres colorants basiques tels que le vert de méthyle, les bleus de méthylène et de toluidine, le rouge neutre, etc. Il s'agit donc d'un corps fortement *basophile*.

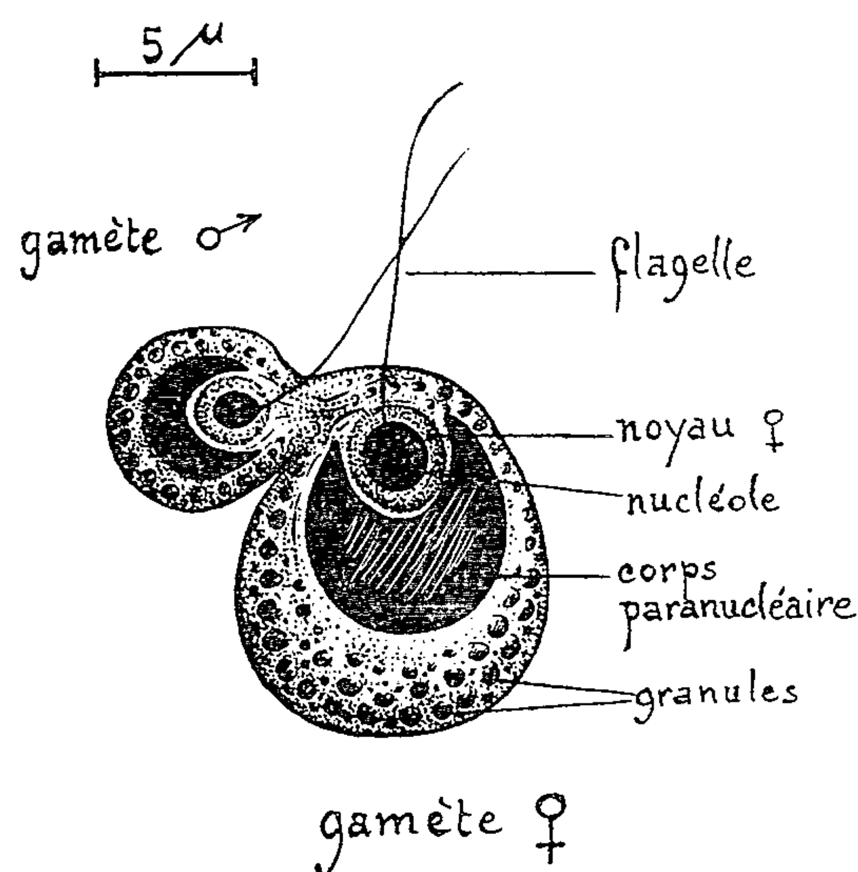


Fig. 1. — Début de plasmogamie chez *Allomyces javanicus* Kniep. Observer le caractère massif du corps paranucléaire femelle. Fixation rapide à l'alcool absolu et coloration au vert de méthyle-pyronine.

Nous avons alors réalisé la double coloration au vert de méthyle-pyronine selon Brachet (4) pour différencier la chromatine nucléaire des acides ribonucléiques nucléolaires et cytoplasmiques. Le nucléole et le corps paranucléaire ont fixé préférentiellement la pyronine, se teintant ainsi en rose violacé foncé alors que le noyau a retenu surtout le vert de méthyle, présentant ainsi une coloration bleu verdâtre pâle. A noter cependant que le corps paranucléaire, débordant sur les côtés du noyau, constitue un écran violacé perturbant quelque peu l'appréciation de la coloration nucléaire. Ajoutons que l'affinité du corps paranucléaire pour la pyronine est en accord avec son caractère Feulgen négatif déjà mis en évidence par Hatch (5).

Le test de Brachet rapporté ci-dessus nous autorise déjà à admettre

(4) *Embryologie chimique*, Paris, 1944, p. 223.
(5) *Ann. Bot.*, 49, 1935, p. 623.

que la basophilie marquée du corps paranucléaire est en rapport avec une forte teneur de cet organite en acide ribonucléique. Tout traitement éliminant cet acide devra donc faire disparaître la basophilie du corps paranucléaire. C'est ce que nous avons pu vérifier à l'aide de deux méthodes de solubilisation de l'acide ribonucléique, l'une par hydrolyse acide, la seconde, plus spécifique, par digestion enzymatique.

Pour l'hydrolyse acide, nous avons utilisé la méthode à l'acide perchlorique (6) suivie de la coloration au vert de méthyle-pyronine. Les gamètes, préalablement fixés sur lame soit au formol 10 % neutralisé, soit à l'alcool absolu, ont été noyés dans quelques gouttes d'acide perchlorique à 20 % pendant 10 et 20 mn. Après lavage soigné et coloration, nous avons pu constater que le corps paranucléaire et le nucléole ne présentent plus, à la suite de ce traitement, qu'une teinte rose pâle, alors que le noyau manifeste une nette coloration vert bleuâtre. L'hydrolyse perchlorique permet également de supprimer la coloration subséquente du corps paranucléaire par le bleu de toluidine, colorant ayant par ailleurs une très forte affinité pour le même organite des gamètes témoins.

La méthode de digestion enzymatique par la ribonucléase (7) reste le critère le plus sûr pour la localisation intracellulaire de l'acide ribonucléique. Or nous avons pu observer que les corps paranucléaires des gamètes exposés sur lames, en chambre humide, pendant 1 h à 50° C, à l'action d'une solution tamponnée de ribonucléase (8), perdent leur affinité tinctoriale vis-à-vis du bleu de toluidine et des autres colorants basiques.

Les tests cytochimiques mentionnés ci-dessus nous autorisent donc à admettre que, contrairement à l'opinion de Hatch (9), le corps paranucléaire représente essentiellement une accumulation localisée et temporaire d'acide ribonucléique dans le cytoplasme des cellules reproductrices d'*Allomyces*. En ce sens, cet organite présenterait une certaine analogie avec les corps de Nissl, amas de ribonucléoprotéine accumulés dans le cytoplasme des cellules nerveuses animales (10).

Signalons enfin que la basophilie des gamétanges femelles, tant chez *A. javanicus* (espèce épigyne) que chez *A. arbusculus* (espèce hypogyne), est nettement plus intense que celle des organes mâles correspondants, ce qui permet d'entrevoir une relation entre la richesse du cytoplasme en acide ribonucléique et la nature du sexe chez *Allomyces*.

---

(6) R. O. Erickson, K. B. Sax et M. Ogur, *Science*, 110, 1949, p. 472.

(7) J. Brachet, *Arch. Biol.*, 51, 1940, p. 151 et 167; *C. R. Soc. Biol.*, 133, 1940, p. 88; *Enzymol.*, 10, 1941, p. 87; J. R. G. Bradfield, *Biol. Rev.*, 25, 1950, p. 113; E. S. Lumb, *Quart. Rev. Biol.*, 25, 1950, p. 278.

(8) Obtenue grâce à E. Kellenberg.

(9) *Ann. Bot.*, 49, 1935, p. 623.

(10) D. Bodian, *Symp. Soc. Exp. Biol.*, 1, 1947, p. 163.

PHYSIOLOGIE. — *Action de la longueur d'onde acoustique sur la métachronose audiogène du Rat et de la Souris.* Note de MM. **René-Guy Busnel, Paul Chauchard** et Mme **Henriette Mazoué**, présentée par M. Robert Courrier.

Nous avons montré [1] que des sons intenses (110 dB, 10 kHz) émis par une sirène statique type Levavasseur, susceptibles de déclencher chez des rats et des souris de lignées sensibles des crises audiogènes de type épileptiforme, entraînent une diminution des chronaxies nerveuses périphériques, test précieux de l'effet réflexe des ondes acoustiques sur les centres nerveux. Cette métachronose se manifeste en effet dans de nombreux cas où aucun signe clinique ne se produit.

Dans de nouvelles expériences, nous nous sommes proposé de déterminer avec des sons ou ultrasons de fréquence pure fournis par un ionophone (émetteur thermoionique de Klein) quelle était l'action de la longueur d'onde sur la métachronose audiogène. L'animal normal éveillé (rat ou souris de lignées Frings) était placé l'oreille à 1 cm de la source sonore et les chronaxies motrices étaient mesurées suivant notre technique habituelle; on notait le temps de retour des chronaxies à la normale qui caractérise l'importance de la perturbation nerveuse.

Chez le Rat, en l'absence de tout signe clinique, nous avons obtenu des métachronoses pour des valeurs de fréquence comprises entre 6 000 et 19 000 Hz. Avec les intensités dont nous disposions, soit un maximum de 120 à 130 dB, les fréquences de 5 000 et au-dessous ou de 20 000 et au-dessus sont totalement inefficaces, même pour des sons émis pendant 15 mn.

Fréquence (Hz).	Intensité (dB).	Temps de retour en minutes pour une durée d'émission (secondes).					
		2.	5.	30.	60.	300.	600.
20 000	130	–	–	.	–	–	0
19 000	120	–	–		0	–	8
18 000	120	–	0	2	3	7	16
	80	–	–		0	2	2
16 000	120	0	2	–	8	14	20
	60	–	–		0	2	2
15 000	120	2	4	10	–	24	28
	70	–	0	2	–	5	15
	50	–	–	–	0	2	2
10 000	110	–	–	0	3	–	15
	80	–	–	–	0	3	–
7 000	115	–	–	–	0	–	5
6 000	115	–	–	–	0	3	3
5 000	115	–	–	–	–	–	0

(1) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2259.

Comme le montre le tableau qui rapporte quelques-uns de nos résultats, entre ces limites-seuils, l'importance du phénomène dépend de la fréquence, de l'intensité et de la durée du signal. C'est pour 15 000 Hz que l'effet maximum est obtenu (efficacité liminaire pour 50 dB, métachronose durant 28 mn pour 120 dB émis pendant 10 mn, début d'efficacité de cette même intensité pour 2 s d'émission). Avec des fréquences plus faibles ou plus grandes l'efficacité diminue rapidement et ne s'obtient plus que pour les fortes intensités et les grandes durées d'émission.

Des phénomènes analogues s'observent chez les Souris des diverses lignées, mais ici entre les fréquences de 60 000 et 4 500 : cet animal est donc de ce point de vue bien plus sensible que le Rat aux ultrasons.

Chez le Rat comme la Souris un son continu au-dessous de 4 500 Hz est inefficace quelle que soit sa durée et son intensité (jusqu'à 120 dB). Il n'en est plus de même si l'émission est discontinue au rythme de 100 à 300 impulsions/mn : dans ces conditions, il se manifeste une diminution des chronaxies pour des sons de fréquence inefficace en émission continue. Mais l'analyse du phénomène montre qu'il a un déterminisme différent du précédent : il disparaît sur l'animal anesthésié et la métachronose périphérique s'accompagne d'une diminution parallèle des chronaxies corticales, alors que l'effet des sons continus de fréquence élevée ne disparaît pas sous anesthésie (seulement par section du nerf) et n'entraîne que peu de variation des chronaxies corticales. Dans ce dernier cas, on a donc affaire à une crise due à l'irritation réflexe audiogène des centres inframésencéphaliques, dans celui des sons rythmiques de fréquence basse, il s'agit d'une excitation corticale sans doute comparable à celle observée sur l'électroencéphalogramme lors des stimulations visuelles discontinues (*flicker*). Nos mesures, tout en précisant les limites de sensibilité du système nerveux à l'effet irritant des ondes acoustiques, nous permettent de conclure à l'existence de deux types différents de métachronoses audiogènes ; les perturbations nerveuses ainsi mises en évidence à deux étages différents des centres peuvent intervenir également dans le déterminisme des crises audiogènes.

ENDOCRINOLOGIE. — *Surrénalectomie et nidation retardée par brûlure chez la Ratte.* Note (*) de MM. **René Canivenc** et **Gaston Mayer**, présentée par M. Robert Courrier.

La surrénalectomie bilatérale pratiquée au premier jour de la grossesse d'une Ratte allaitant deux petits empêche le retard de l'ovo-implantation obtenu par brûlure cutanée : la nidation utérine des œufs a lieu à une date à peu près normale, sans apport exogène de progesterone.

(*) Séance du 6 juin 1955.

Lorsqu'une Ratte allaite de nombreux petits, l'œuf issu de la fécondation *post-partum* subit un retard de l'ovo-implantation, dont l'importance est fonction du nombre de nouveau-nés allaités. Lorsque la mère ne nourrit que deux petits, il n'y a pas de retard de nidation et celle-ci s'effectue à la date normale, c'est-à-dire vers le sixième jour. Mais si au quatrième jour de la grossesse on brûle une certaine surface du tégument cutané, la durée de vie libre de l'œuf fécondé est considérablement prolongée [R. Canivenc et G. Mayer ([1])]. La progesterone permet d'obtenir l'implantation de ces œufs en vie libre, de même qu'elle permet, lorsqu'elle est administrée dès le traumatisme, d'empêcher le retard de nidation [R. Canivenc et G. Mayer ([2])].

Quel est le mécanisme de ce retard de l'ovo-implantation par brûlure?

Connaissant l'intervention de la glande surrénale dans les agressions d'origine diverse (*stress*), nous avons recherché si la glande surrénale intervient dans le phénomène.

Rattes n°	Nombre de petits allaités.	Date en jours de la grossesse			Retard de nidation observé en jours.	Observations.
		de la brûlure.	de la surrénalectomie.	de l'autopsie.		
2721....	2	4e jour	–	19e jour	12	Témoins non surrénalectomisés nidations obtenues après traitement à la Progestérone
2731....	2	4e »	1er jour	10e »	1	Nidation obtenue sans apport exogène de Progestérone
2732....	2	4e »	»	10e »	2	id
2734....	2	4e »	»	11e »	2	id
2760....	2	4e »	»	9e »	1	id
2851....	2	4e »	»	11e »	2	id
2852....	2	4e »	»	8e »	0	id
2853....	2	4e »	»	8e »	0	id
2854....	2	4e »	»	8e »	0	id
2759....	2	4e »	»	15e »	8	Régénération surrénalienne Nidations obtenues après traitement à la Progestérone

Des femelles, mises au mâle à la fin de leur grossesse, sont couvertes après l'accouchement et le premier jour de la nouvelle grossesse, datée par la découverte du bouchon vaginal, elles sont surrénalectomisées. On ne leur laisse que deux petits et pour leur permettre de les allaiter, elles sont injectées quotidiennement, durant toute la durée de l'expérience, de 1 mg d'acétate de cortisone et de 0.5 mg d'acétate de désoxycorticostérone ([3]).

([1]) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1273.

([2]) *C. R. Soc. Biol.*, 1955 (sous presse).

([3]) A. T. Cowie, *Endocrinology*, 51, 1952, p. 217.

Le quatrième jour de leur gravidité on brûle la peau d'une patte postérieure sur une surface de 1 cm² environ. Les animaux sont sacrifiés dès que la palpation révèle la présence d'ovo-implantations. La nidation utérine, appréciée par la dimension des zones d'insertion, s'est effectuée soit à la date normale, soit avec un ou deux jours de retard, sans apport supplémentaire de progestérone. Ces résultats sont donc très différents de ceux obtenus chez les animaux brûlés dans les mêmes conditions, mais possédant leurs glandes surrénales : dans ces cas les retards sont beaucoup plus grands (12 à 25 jours) et il faut l'administration supplémentaire d'hormones ovariennes pour mettre fin à cette période de vie libre de l'œuf qui sans elles, aurait peut-être été prolongée davantage [R. Canivenc et G. Mayer ([1])]. Certains animaux ont présenté un retard de nidation, malgré la surrénalectomie. L'autopsie a révélé chez eux la présence de surrénales accessoires ou régénérées, à partir d'un fragment de capsule laissé en place lors de l'opération. Les glandes surrénales semblent donc intervenir dans le mécanisme des nidations retardées par brûlure. Il reste à démontrer quels sont les facteurs surrénaliens responsables, et comment ces expériences peuvent expliquer l'hypoprogestéronémie absolue ou relative qui paraît être un des aspects hormonaux des retards de nidation ([4]).

ENTOMOLOGIE. — *La migration chez* Chermes strobilobius (*Kalt.*) *et chez sa race paracyclique :* Chermes tardus (*Dreyf.*) (*Homopt. Chermesidæ*). Note de M. **Robert Gaumont**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Le cycle amphigonique normal de *Chermes strobilobius* exige pour s'accomplir entièrement la migration d'une génération d'ailés (émigrants ailés) de l'Épicéa (hôte primaire) vers le Mélèze (hôte intermédiaire), puis, l'année suivante, un vol de retour accompli par les sexupares ailés (descendance indirecte des émigrants ailés), du Mélèze vers l'Épicéa.

Les émigrants ailés passent toute leur existence larvaire à l'intérieur de galles produites par la déformation des jeunes pousses de l'Épicéa. A leur maturité, en juin, ces galles libèrent des « nymphes » ([1]) qui se transforment aussitôt en ailés. Mais on peut rencontrer sur l'Épicéa des galles entièrement semblables qui renferment des insectes à développement

([4]) Peut être ces faits sont-ils à rapprocher des observations de Poumeau-Delille ([5]) montrant que le seuil d'efficacité de la Progestérone est abaissé en l'absence des glandes surrénales.

([5]) G. Poumeau-Delille, *C. R. Soc. Biol.*, 3, 1949, p. 1251-1252.

([1]) On nomme ainsi, chez les Chermesidæ, le dernier stade larvaire qui montre pour la première fois des ébauches alaires.

beaucoup plus lent et qui, au moment de leur éclosion en août-septembre, libèrent des ailés qui n'émigrent pas sur le Mélèze, mais restent sur l'Épicéa et y engendrent directement des larves du type « fondatrice » (Pseudo-fondatrices). On donne le nom d' « *alatæ non migrantes* » à ces ailés sédentaires. Le nom de *Chermes tardus* a été donné par Dreyfus à cette forme paracyclique, et une polémique a jadis opposé Cholodkowsky et Börner pour savoir s'il s'agissait de deux espèces différentes : une espèce dioecique migrante et une espèce monoecique non migrante et parthénogénétique (théorie de Cholodkowsky), ou si la seconde n'était que le paracycle momentané de la première avec possibilité de retour à la forme originelle, c'est-à-dire à la migration et à la reproduction sexuée. Börner semble finalement s'être rallié à la théorie de Cholodkowsky mais aucun travail expérimental n'a encore été fait sur cette espèce.

Depuis 1952, j'ai réalisé une série d'expériences dont le but était d'observer le comportement de chacune des souches ci-dessus mentionnées à l'égard des deux essences de conifères, le Mélèze et l'Épicéa. Pour cela, la galle prête à éclore est placée dans un sac d'organdi soit renfermant une branche de Mélèze, soit une branche d'Épicéa, soit les deux ensemble. Après 4 à 12 jours suivant les cas, on enlève le sac et l'on compte le nombre des ailés fixés sur les aiguilles de l'une ou l'autre essence.

Les expériences effectuées sur la race dioecique (*Ch. strobilobius* s. s.) ont été réalisées au laboratoire de Besse-en-Chandesse (Puy-de-Dôme) (alt. 1000 m) en juin et juillet 1953. Elles ont porté sur 3 738 ailés qui se sont presque tous fixés sur le Mélèze (92,7 %). Sur l'Epicea, on a compté seulement 1 % d'ailés. Un certain nombre d'individus (6,3 %) sont morts sans s'être fixés. Le faible nombre d'ailés fixés sur Épicéa a donné naissance à des larves qui étaient *toutes* de type exilé non viable sur cette essence.

Les expériences réalisées sur la race monoecique (*Ch. tardus*) ont eu des résultats tout différents. Les expériences qui ont été réalisées à Chalette-Montargis (Loiret) (alt. 88 m) en août et septembre 1952, puis reprises en 1953 et 1954, ont montré que 31 % environ des « *alatæ non migrantes* » se portent sur Mélèze et y pondent un nombre d'œufs très voisin de la normale. Les larves issues de ces œufs ont été laissées sur l'arbre pour suivre leur évolution ultérieure. Le plus grand nombre de ces larves appartenait au type pseudofondatrice et, après avoir survécu jusqu'à la fin de l'automne sur les aiguilles du Mélèze, elles périrent au moment de la fixation sur les bourgeons. Mais au printemps suivant, un examen attentif des mélèzes en expérience révéla la présence de quelques exilés du type *sistens* (trois en 1952 et deux en 1953), c'est-à-dire approximativement une larve de type exilé pour 1000 de type pseudofondatrice. Ces exilés aptères se développèrent normalement bien que souvent leur réveil fut tardif, et ils pondirent. Les larves issues de leurs œufs étaient presque

toutes du type *sistens*, et cette génération de sistentes donna naissance au printemps suivant à un grand nombre de Progredientes aptères, mais il fallut attendre encore un an pour pouvoir observer les premiers sexupares ailés qui n'apparurent donc (en très petit nombre d'ailleurs) qu'au troisième printemps qui suivit la mise en route de l'expérience. J'ignore encore si ces sexupares pondent des œufs viables et sont capables d'assurer la reproduction sexuée.

Ces résultats peuvent être comparés à ceux que Schneider-Orelli, Rooss et Wiesmann (1938) ont obtenus chez *Chermes viridis abietis*. Mais chez cette dernière espèce les résultats sont obligatoirement plus incertains par le fait que les galles des deux races (*viridis* et *abietis*) éclosent simultanément et qu'une même galle peut donner naissance aux deux types d'ailés. Aussi les auteurs suisses n'ont-ils pu poursuivre l'élevage des exilés ataviques chez cette dernière espèce.

En résumé, les expériences poursuivies sur les deux races du *Chermes strobilobius* ont montré :

1° Un comportement différent des ailés des deux races vis-à-vis des essences résineuses. Tandis que *tous* les ailés de la race dioecique (*Chermes strobilobius* s. s.) sont attirés électivement par le Mélèze, les « alatæ non migrantes » du *Chermes tardus* (race monoecique) demeurent en majorité sur l'Épicéa mais comportent cependant 31 % d'individus capables de se fixer sur le Mélèze.

2° A la suite de ce comportement atavique de migration, les ailés de *Chermes tardus* fixés sur le Mélèze sont capables d'engendrer une seule larve du type exilé viable pour 1000 pseudofondatrices environ; la descendance de cet exilé atavique peut comporter des sexupares.

Ces faits permettent de considérer le *Chermes tardus* comme une race distincte du *Chermes strobilobius*. Mais les phénomènes ataviques de comportement exposés plus haut lient encore cette race à son espèce originelle et en confirment la filiation. Au contraire, l'espèce dioecique (*Ch. strobilobius* s. s.) est parfaitement isolée (en France tout au moins) et elle n'engendre jamais de paracycle sur Épicéa. Ceci conduit à penser que l'apparition et l'isolement du paracycle sur l'Épicéa (hôte primaire) n'est pas lié à la disparition locale du Mélèze (hôte secondaire) mais que le passage de la forme holocyclique à la forme anholocyclique s'est fait par mutation brusque, cette mutation ayant entraîné chez les individus qui la subissaient la perte presque totale des générations exilées.

BIOLOGIE CELLULAIRE. — *Lésions du Sympathique et tumeurs bénignes.* Note (*) de M. **Roger Coujard**, Mmes **Christiane Coujard**, **Henriette Mauss** et MM. **Jean Chevreau**, **Marc Maillet** et **Gilbert Rucart**, présentée par M. Christian Champy.

On appelle en général, en Pathologie, *tumeurs bénignes* les tumeurs constituées de masses plus ou moins importantes de tissus dont la structure est peu modifiée par rapport à celle des tissus qui leur ont donné naissance et qui atteignent un volume plus ou moins considérable mais ne donnent pas lieu à des métastases lointaines. Tels sont : les adénomes, les fibromyomes, les angiomes, les lipomes, etc., pour ne parler que des plus communes.

Du point de vue de la mécanique du développement, tout se passe comme si l'équilibre de croissance qui détermine le volume relatif des organes ou des tissus était déplacé en un point déterminé, mais non tout à fait rompu, comme c'est le cas dans les tumeurs malignes où un tissu croît comme s'il échappait à toute régulation.

On sait peu de choses sur le déterminisme des tumeurs bénignes ([1]). Nous avons été frappés par la fréquence des proliférations de type bénin, généralement bien localisées, chez les animaux (Cobayes) où nous avions créé un déséquilibre du système sympathique ([2]) soit par destruction ou irritation asymétriques des ganglions terminaux, soit par lésions localisées des centres sympathiques diencéphaliques, d'autant que des tumeurs bénignes spontanées sont très rares chez cette espèce.

Si l'on observe les animaux pendant un temps suffisamment long (plusieurs mois), on observe, dans les deux séries d'interventions, des proliférations tissulaires locales rappelant très exactement les tumeurs bénignes, siégeant souvent fort loin de la lésion pratiquée.

Ce sont d'abord des adénomes salivaires qui sont si fréquents qu'ils sont presque la règle. Ils sont de type canaliculaire, avec parfois formation de quelques acini muqueux. Ces tumeurs localisées, souvent assez grosses, ressemblent tout à fait aux adénomes glandulaires.

On observe aussi des végétations intestinales dans des régions cicatricielles d'ulcus, plus précoces; des végétations pancréatiques à type d'adénome kystique (cystadénome); de la glande mammaire (ils sont généralement plus diffus que ceux de la pathologie humaine); des adénomes

(*) Séance du 1er juin 1955.

([1]) Il en est (certains papillomes) qui ont une origine nettement parasitaire, mais dans la plupart on n'a pu déceler, encore, aucun virus.

([2]) J. Chevreau et R. Coujard, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2204.

canaliculaires des voies biliaires; des angiomes de la région pancréatique souvent hémorragiques et assez volumineux.

En ce qui concerne les myomes, on a quelques notions sur la mécanogénèse de ceux de l'utérus; on a pu reproduire une maladie fibro-myomateuse de l'utérus par injections répétées de folliculine sur l'animal (Bimes), ce qui cadre avec le fait que la maladie myomateuse de la femme s'accompagne souvent d'hyperfolliculinie et que la croissance du muscle utérin est influencée par la folliculine. Ayant pu montrer que cette croissance n'a pas lieu ou est retardée après destruction des ganglions para-utérins, nous avons comparé le système sympathique des myomes de la femme à celui du muscle utérin normal (3).

Il est dans le myome anormalement développé avec un réseau terminal très riche, d'aspect jeune, et de nombreuses cellules de type interstitiel, ce qui confirme la notion de l'intervention du sympathique dans le changement d'équilibre caractéristique de ces tumeurs.

Les lésions périphériques ou diencéphaliques du sympathique n'ont pas entre nos mains produit de myomes utérins (4), mais nous avons rencontré de petits fibro-myomes urétraux bien nodulaires, et très localisés.

D'autres proliférations tissulaires locales ont aussi été observées après des lésions créant un déséquilibre sympathique; végétations plus ou moins papilliformes des tubes droits du rein, végétations de résidus branchiaux formant de petits adénomes, masses adipeuses anormales.

Le déséquilibre du sympathique et de son action trophique est donc un facteur important de changements d'équilibre localisés de croissance des tissus et suffit à produire des tumeurs bénignes parfois tout à fait typiques.

HISTOCHIMIE. — *Un réactif histochimique de l'histamine.*

Note de Mlle **Simone Hatem**, présentée par M. Christian Champy.

Dans une précédente étude (1), R. Coujard a observé un précipité de mercure lorsqu'il mettait en contact un mélange protéique renfermant de l'histamine et une solution de nitrate mercureux renfermant des vapeurs nitreuses. Il a appliqué cette méthode à la coloration des nerfs mais elle s'avérait inconstante.

J'ai cherché à reproduire méthodiquement ce précipité afin de mettre au point un réactif de l'histamine.

(3) Mme P. Cornu, *Médiateurs chimiques et troubles des règles* (*Thèse Doctorat en Médecine*, Paris, 1953, Bouchet et Lakara).

(4) Sans doute une certaine hyperfolliculinie est-elle un facteur essentiel.

(1) *C. R. Soc. Biol.*, 141, 1947, p. 611.

Étant donné que :

1° Le produit primaire de l'action de l'acide azotique à différentes concentrations sur le mercure est l'azotite mercureux (²);

2° Le nitrite mercureux en présence d'un excès d'eau se dissocie en mercure et azotite mercurique (²) suivant la relation d'équilibre $2\,Hg^{+} \rightleftharpoons Hg^{0} + Hg^{++}$.

J'ai orienté la recherche dans le sens des complexes histamine et sels mercuriques susceptibles d'amener un déplacement vers la droite de l'équilibre précédent.

J'ai observé les écarts à la loi d'additivité des mélanges binaires en solution aqueuse : monochlorhydrate d'histamine-chlorure mercurique; monochlorhydrate d'histamine-nitrite mercurique. J'ai fait l'étude au spectrophotomètre électronique par la méthode des variations continues appliquées à l'absorption lumineuse.

Le monochlorhydrate d'histamine est très absorbant dans l'ultraviolet. Son coefficient d'absorption décroît régulièrement lorsqu'on avance vers le visible.

Il se complexe avec le chlorure et le nitrite mercurique.

Les mélanges avec les sels mercuriques cités accusent un maximum d'absorption net; le maximum, cependant, n'est décelable qu'à la limite d'absorption du sel mercurique. Pour des solutions dont le titre varie de M/50 à M/70 et sous une épaisseur de 0,5 cm, le maximum d'absorption apparaît entre 3 500 et 3 800 Å dans le cas du chlorure mercurique et entre 2 500 et 2 700 Å dans le cas du nitrite mercurique.

En application de cette étude, j'ai fait cristalliser le nitrite mercureux et vérifié que la solution aqueuse du cristal amène systématiquement un précipité de mercure dans les milieux renfermant l'histamine.

En remplaçant le réactif de Coujard par une solution étendue de nitrite mercureux additionnée d'acide osmique (pour abaisser la tension superficielle du mercure et éviter la formation des gouttelettes comme l'avait vu Coujard), on obtient un réactif qui colore des nerfs. Tous les nerfs ne sont pas colorés, notamment les nerfs moteurs cholinergiques. Le réseau adrénalinergique (avec la méthode osmium-iodure) est parfois coloré, ce qui indique que certains nerfs peuvent renfermer les deux intermédiaires. Par contre, des nerfs qui ne se colorent jamais avec la méthode de l'adrénaline (nerfs sensitifs divers et diverses cellules sensorielles) sont colorés par cette méthode. L'acide osmique ajouté n'intervient pas dans la coloration. Il s'agit bien de filets de mercure. La coloration disparaît avec les acides qui attaquent le mercure. Il ne reste que quelques enclaves lipidiques colorées par l'acide osmique ajouté. Une étude cytologique et une étude chimique seront d'ailleurs faites ultérieurement.

(²) TOURNEUX, *Trav. Chimie minérale Pascal*, p. 869.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Le vanadium et le molybdène dans les Prochordés.* Note de M. **Didier Bertrand**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Si les Ascidies forment un groupe homogène par leur teneur élevée en vanadium, l'*Amphioxus* ne se distingue pas à ce point de vue des Invertébrés. Par contre, tous les Prochordés étudiés sont plus riches en molybdène que la moyenne des Invertébrés et des Vertébrés.

Une étude d'ensemble (1) jointe aux résultats antérieurs, surtout qualitatifs, avait permis de montrer que le vanadium peut être considéré, non seulement comme existant d'une manière normale chez les Ascidies, mais encore que la teneur élevée en métal de ces animaux en faisait un groupe à part aussi bien au point de vue biochimique qu'au point de vue morphologique et embryologique. Quelques dosages de molybdène (2) semblaient donner un résultat analogue.

Dans ces conditions, il paraissait souhaitable d'étudier la teneur en vanadium et en molybdène des *Amphioxus*, seuls autres Prochordés connus. Les difficultés de se procurer ces animaux en quantité suffisante ont seules retardé cette recherche. La teneur de l'eau de mer en vanadium et en molybdène (3) étant très faible, les 180 échantillons d'*Amphioxus* ont simplement été épongés (4) sur papier filtre avant dessiccation, ceci de façon à éviter des techniques risquant de modifier leur composition chimique. Le poids sec total, très faible : 2,929 g a pourtant été suffisant pour permettre d'y trouver 2,4 mg de vanadium et 8,5 mg de molybdène au kilogramme sec. [Dosages effectués suivant les techniques antérieurement utilisées (5)]. Comme les teneurs moyennes en vanadium de quelques Invertébrés et Vertébrés analysés (6) sont respectivement de 1,2 et 0,1 mg par kilogramme sec, l'*Amphioxus* se classe un peu à part, mais reste très loin des teneurs trouvées pour les Ascidies.

Par contre, en ce qui concerne le molybdène, la teneur de l'*Amphioxus* est nettement supérieure à la moyenne trouvée chez les Invertébrés : 2 mg et surtout chez les Vertébrés : 0,8 (2). Il devenait nécessaire de préciser la teneur

(1) D. Bertrand, *Comptes rendus*, 215, 1942, p. 477 et *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 25, 1943, p. 39.

(2) D. Bertrand, *Comptes rendus*, 215, 1942, p. 590 et *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 25, 1943, p. 197.

(3) D. Bertrand, *Comptes rendus*, 211, 1940, p. 406 et *Bull. Soc. Chim.*, 9, 1942, p. 133.

(4) Ces *Amphioxus* proviennent de la Station Arago à Banyuls-sur-Mer et ont été récoltés par les soins de M. C. Delamare-Deboutteville.

(5) D. Bertrand, *Bull. Soc. Chim.*, 6, 1939, p. 1676 et 9, 1942, p. 128.

(6) D. Bertrand, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 25, 1943, p. 36.

en molybdène des autres Prochordés. Utilisant les échantillons déjà étudiés pour le vanadium ([1]) et dont les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-après, nous voyons que tous les Prochordés forment à ce point de vue un groupe bien à part dans la classification zoologique. Toutefois il est nécessaire de faire remarquer que le seul Bryozoaire analysé ([6]) : *Plumatella fungosa* était assez riche en vanadium 16,8 mg et surtout en molybdène 136 mg au kilogramme sec et qu'une Holothurie ([7]) s'est trouvée être exceptionnellement riche en vanadium : 1 235 mg. Il est donc possible, lorsque les analyses seront plus nombreuses, que d'autres groupes zoologiques se révèlent comme relativement homogènes par leurs richesses en vanadium ou en molybdène et que ces deux exemples ne soient pas des exceptions comme l'est l'*Amanita muscaria* pour les Amanites ([8]).

	Molybdène (mg/kg sec).	Vanadium (mg/kg sec) ([1]).
STOLIDOBRANCHES.		
HEXASTIGMALES. — *Molgulidæ*, *Molgula manhattensis* (Kay)	12,5	31,8
POLYSTIGMALES. — *Pyuridæ*, *Pyura savignyi* (Phillippi)	28,4	7,1
Stylelidæ, *Dendrodoa grossularia* (van Beneden)	10,4	10,2
» , *Distomus varialosus* (Gartner)	9,1	6,4
» , » , sans tunique	38,4	131
Botrillidæ, *Botryllus schlosseri* (Pallas)	14,8	7,8
PHLEBOBRANCHES.		
DISTIGMALES. — *Perophoridæ* (pas d'échantillon analysé)		
TÉTRASTIGMALES. — Hémigones, *Cionidæ*, *Ciona intestinalis* (Fleming).	72	166
Pleurogones, *Ascidiidæ*, *Ascidia mentula* (Müller)	25,1	982
» , » , sans tunique	740	6 520
» , » , tunique seule	5	741
» , *Corellidæ* (pas d'échantillon analysé)		
APLOUSOBRANCHES.		
HEMIGONES. — *Polycitoridæ*, *Clavelina lepadiformis* (Müller).	37,2	7,0
» *Didemnidæ*, *Didemnum candidum* (Savigny)	5,6	2,6
» *Leptoclinum*, *Didedmum maculosum* (Edwards)	11,4	30,8
HYPOGONES. — *Polyclinidæ*, *Morchellium argus* (Edwards)	23,0	3,7
» *Parascidia turbinata* (Savigny)	20,8	8,3
» *Parascidia areolata* (Chiaje)	8,4	3,9
» *Aplidium pollidum* (Verril)	25,7	4,3

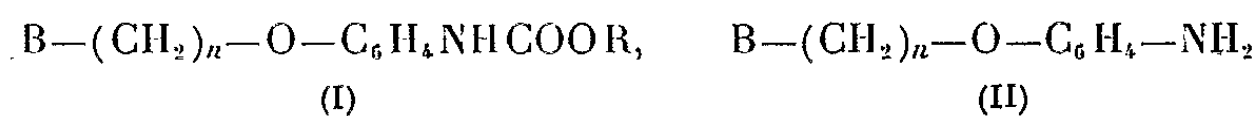
([7]) A. H. PHILLIPS, *Amer. Jour. Sci.*, 46, 1918, p. 473.

([8]) D. BERTRAND, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 25, 1943, p. 194.

PHARMACOLOGIE. — *Constitution chimique et activité anesthésique locale.* Note de MM. **René Giudicelli, Pierre Chabrier** et **Henry Najer**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs confirment, par de nouveaux exemples, l'influence favorable de la carbamoylation sur les propriétés anesthésiques locales de certaines amines aromatiques.

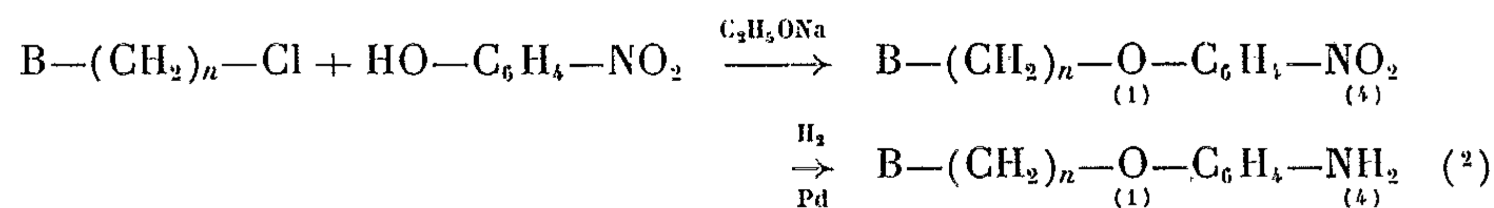
Nous avons décrit [1] un certain nombre de *p*-tertioaminoalkoxycarbanilates d'alcoyle et d'aralcoyle (I)



$$\underset{(I)}{B-(CH_2)_n-O-C_6H_4NHCOOR}, \qquad \underset{(II)}{B-(CH_2)_n-O-C_6H_4-NH_2}$$

(B = diéthylamino ou morpholino ou pipéridino et $n = 2$ ou 3) et étudié leur action anesthésique locale de surface, très puissante pour certains d'entre eux.

Les amines (II) dont dérivent les composés (I) n'avaient pas été isolées jusqu'ici. Elles ont été préparées selon les réactions schématisées ci-dessous :



$$B-(CH_2)_n-Cl + HO-C_6H_4-NO_2 \xrightarrow{C_2H_5ONa} B-(CH_2)_n-\underset{(1)}{O}-C_6H_4-\underset{(4)}{NO_2}$$
$$\underset{Pd}{\overset{H_2}{\rightarrow}} B-(CH_2)_n-\underset{(1)}{O}-C_6H_4-\underset{(4)}{NH_2} \quad [2]$$

Elles sont dépourvues d'action anesthésique locale de surface.

D'autres exemples confirment l'heureuse influence de la carbamoylation sur cette propriété pharmacodynamique.

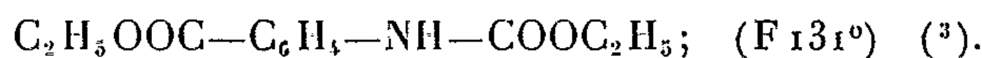
1° La phénétidine dont la solution huileuse est en infiltration, pratiquement dépourvue d'action anesthésique locale, conduit, par action du chloroformiate d'éthyle, au dérivé



$$C_2H_5O-C_6H_4-NHCOOC_2H_5 \quad (F\ 94^\circ)$$

d'activité notable (50 % de celle de la procaïne).

2° Le *p*-aminobenzoate d'éthyle, peu anesthésique dans les mêmes conditions, soumis l'action du chloroformiate d'éthyle, donne le composé



$$C_2H_5OOC-C_6H_4-NH-COOC_2H_5; \quad (F\ 131^\circ) \quad [3].$$

trois fois plus actif que lui.

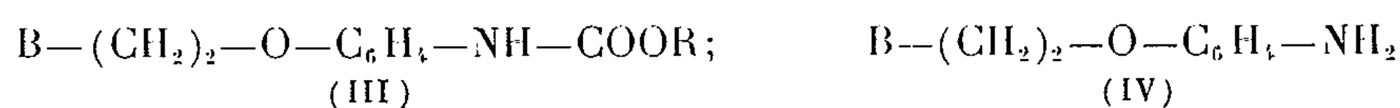
---

(1) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1586.

(2) Traitées par un chloroformiate d'alcoyle ou d'aralcoyle, elles donnent naissance aux *p*-tertioaminoalkoxy-carbanilates d'alcoyle et d'aralcoyle que nous avons précédemment préparés par une méthode différente (1).

(3) Ce produit a déjà été préparé par S. Basterfield et H. N. Wright (*J. Amer. Chem. Soc.*, 48, 1926, p. 2370) qui indiquent F 130°.

3° Nous avons plus systématiquement étudié les ortho-tertioaminoalkoxy-carbanilates d'alcoyle ou d'aralcoyle de formule générale (III), dérivant des amines (IV) elles-mêmes dénuées d'action anesthésique locale.



$$B-(CH_2)_2-O-C_6H_4-NH-COOR; \quad \text{(III)} \qquad B-(CH_2)_2-O-C_6H_4-NH_2 \quad \text{(IV)}$$

Les composés (III) sont préparés à partir de l'ortho-aminophénol par une méthode identique à celle précédemment indiquée pour les dérivés (I) ([1]). Les bases (IV), qu'on obtient à partir de l'ortho-nitrophénol par une méthode analogue à celle schématisée plus haut à propos des bases (II), donnent également naissance aux produits (III) par action d'un chloroformiate d'alcoyle ou d'aralcoyle.

Le tableau ci-dessous indique, pour un certain nombre des composés nouveaux du type (III) : le point de fusion, la toxicité (DL 50 ou dose léthale 50 %), par voie intraveineuse chez la souris blanche, l'activité anesthésique locale de surface mesurée par la méthode de Régnier ([4]) et exprimée comparativement à celle du chlorhydrate de cocaïne considérée comme égale à 1.

L'activité anesthésique locale de surface des composés (III) dépend de la nature de l'amine tertiaire et de celle du radical R.

A radical R identique, les dérivés pipéridino sont les plus actifs, puis viennent, dans l'ordre, les dérivés diéthylamino et morpholino.

En outre, pour chaque amine tertiaire considérée, les produits les plus actifs sont ceux pour lesquels R possède six ou sept atomes de carbone.

$$C_6H_4\left\{\begin{array}{l} O-(CH_2)_2-B,\ ClH \\ NH-COOR \end{array}\right.$$

	$B = -N(C_2H_5)_2$			B = —N(morpholino)O			B = —N(pipéridino)		
R.	F(°C) (*).	DL 50.	Activité.	F (°C).	DL 50.	Activité.	F (°C).	DL 50.	Activité
C_2H_5......	152	0,085	<0,10	222	0,25	≦0,05	182	0,06	0,10
C_4H_9......	122	0,04	1	158	0,155	0,5	145	0,04	1,5
C_6H_{13}.....	70	0,032	3	116	0,15	2	121	0,034	2,5
C_7H_{15}.....	–	–	–	128	0,097	4	111	0,032	8
C_8H_{17}.....	–	–	–	137	0,163	1	106	0,052	4
$C_6H_5CH_2$..	120	0,04	1,75	188	0,115	1	190	0,055	4,5

(*) Point de fusion instantanée pris au bloc Maquenne.

Toutefois, si, dans les séries examinées, la carbamoylation de la fonction amine peut être considérée comme une condition nécessaire à la manifestation du pouvoir anesthésique local, elle n'en est pas une condition suffisante.

([4]) *Comptes rendus*, **177**, 1923, p. 558 et *Thèse Doctorat Médecine*, Paris, 1929.

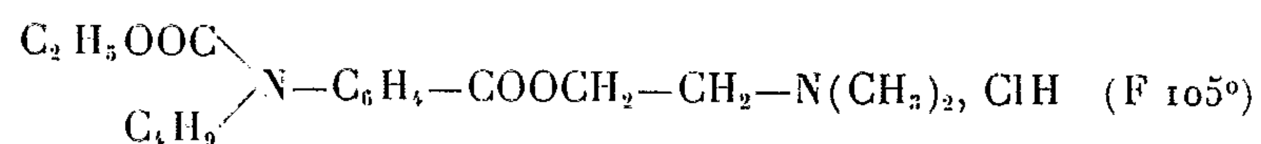
Ainsi, les sels de sodium des dérivés carbamoylés de l'acide *p*-aminobenzoïque, de formule générale



$$HOOC{-}C_6H_4{-}NH{-}COOR \qquad (R = \text{alcoyl ou benzyle})$$

se montrent incapables de provoquer l'anesthésie cornéenne chez le Lapin.

Enfin, il semble que la carbamoylation ne joue son rôle favorable que lorsqu'elle s'exerce vis-à-vis d'une amine primaire. Si, par exemple, on fait agir le chloroformiate d'éthyle sur le chlorhydrate de *p*-butylamino-benzoate de diméthylaminoéthyle [5], on obtient le produit



$$\left.\begin{matrix} C_2H_5OOC \\ C_4H_9 \end{matrix}\right\rangle N{-}C_6H_4{-}COOCH_2{-}CH_2{-}N(CH_3)_2,\ ClH \qquad (F\ 105^\circ)$$

5 à 10 fois moins actif que l'amine secondaire dont il dérive.

A 16 h 35 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 17 h.

R. C.

([5]) Tétracaïne.



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 20 JUIN 1955.

PRÉSIDENCE DE M. LOUIS FAGE.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** annonce le décès, survenu à Paris, le 15 juin 1955, de M. **Maurice Javillier**, Membre de la Section d'Économie rurale. Il invite l'Académie à se recueillir en silence, pendant quelques instants, en signe de deuil.

L'allocution nécrologique d'usage sera lue en l'une des prochaines séances par M. **Maurice Lemoigne**.

M. **Louis Hackspill** signale à l'Académie la présence de M. **Reston Stevenson**, Professeur au « College of the City of New York » et M. **Joseph Pérès** celle de M. **Fritz S. Bodenheimer**, Professeur à l'Université de Jérusalem, Président de l'Académie internationale d'Histoire des sciences. M. le Président leur souhaite la bienvenue et les invite à prendre part à la séance.

M. le **Président** annonce à l'Académie que la prochaine séance annuelle des Prix aura lieu le lundi 5 décembre 1955.

Notice nécrologique sur Georges Reboul,
Correspondant pour la Section de Physique,

par M. **Jean Cabannes**.

Mes chers confrères,

L'Université française vient de perdre l'un de ses meilleurs professeurs, **Georges Reboul**, correspondant de notre Académie depuis 1943. Georges Reboul au cours d'une carrière droite, sans accident, a été de ces travailleurs qui, sans attendre le fruit d'un hasard heureux, explorent consciencieusement le champ de leurs recherches. A nous de tirer parti des découvertes et des réflexions de Reboul : rien dans son œuvre ne doit nous laisser indifférents.

Les études secondaires de Reboul, faites au lycée de Nîmes de 1893 à 1900, avaient été marquées par des nominations au Concours général

en philosophie et en mathématiques. Ces succès laissaient prévoir, après de sérieuses études, une belle carrière. En 1901 Reboul, admis à l'École polytechnique et à l'École normale, entre à l'École normale. Il en sort agrégé de physique en 1904 et nommé professeur au lycée de Chartres. La proximité de Paris lui permet, tout en continuant son enseignement au lycée, de préparer une thèse au laboratoire des recherches physiques de la Sorbonne, encouragé par Lippmann et dirigé par Langevin. Il soutient cette thèse en 1908. Plus tard nous le trouvons maître de conférences à Nancy, professeur à la Faculté des sciences de Poitiers. Puis c'est la guerre et quatre ans de présence au front.

Invité à faire acte de candidature à la Sorbonne, il préféra son transfert à Montpellier où il termina sa carrière universitaire et scientifique en 1948.

Avant de rappeler la carrière scientifique de Reboul, je m'en voudrais d'oublier ses services de guerre. Chef de section d'infanterie en 1914, il obtient la croix de guerre avec deux citations après des opérations sur l'Aisne, en Champagne et les combats des Éparges. En septembre 1915 on le détache comme chef de section météorologique en Lorraine et en Champagne puis comme chef des stations du groupe des Armées de l'Est.

A cette époque la vitesse des avions était relativement faible et la prévision des changements météorologiques était indispensable aux aviateurs. Des statistiques portant sur une dizaine d'années permirent à Reboul de prévoir avec une quasi certitude l'évolution du temps dans une région donnée suivant la situation météorologique générale. Les aviateurs avaient pleine confiance dans les indications que leur donnait le lieutenant Reboul et plusieurs fois ces indications ont provoqué d'utiles sorties.

Après la guerre Reboul s'est remis à ses recherches personnelles tout en continuant à former de nombreux élèves dont il dirigeait activement les travaux. Dans une première période, de 1904 à 1914, Reboul a étudié des phénomènes de surface : émission de charges uniquement négatives par un métal chauffé dans le vide, de charges à la fois positives et négatives dans une atmosphère gazeuse; phénomènes électrocapillaires; phénomènes thermoioniques; modification de l'équilibre ionique de l'intersurface « métal-gaz » par action chimique plus ou moins rapide sur le métal du gaz qui l'environne. Toutes les observations de Reboul s'expliquent parfaitement aujourd'hui dans la théorie électronique des métaux. Au début du siècle il s'agissait d'amasser des faits.

Dans une deuxième période, de 1919 à 1939, Reboul s'est attaché à la production et à l'étude de radiations du domaine intermédiaire. Ce domaine comprend les rayons X mous.

M. Reboul a pensé qu'on pouvait étudier de telles radiations en utilisant des décharges sous très faible tension et a constaté en effet qu'on en produit en soumettant à une tension de quelques centaines de volts un corps très

résistant présentant des hétérogénéités. Le rayonnement observé par Reboul comprend des radiations qui rendent les gaz conducteurs et impressionnent les plaques photographiques.

Les longueurs d'onde de ces rayons s'échelonnent suivant les conditions des expériences entre quelques dizaines et quelques centaines d'angströms. Reboul et ses élèves ont mesuré ces longueurs d'onde par la méthode du réseau tangent. On les retrouve dans bien d'autres cas. Il ne s'agissait évidemment pas de radioactivité, au sens usuel de ce terme, mais de nombreux faits nouveaux, assez longtemps discutés, aujourd'hui bien établis grâce à l'ingéniosité et à l'habileté expérimentale de Georges Reboul.

Les physiciens n'oublieront jamais l'importante contribution de ce savant modeste et ses élèves conserveront le souvenir du professeur enthousiaste. Je garde personnellement le meilleur souvenir du charmant collègue avec qui j'ai vécu dix ans au laboratoire de physique de la Faculté des sciences de Montpellier. A la famille de Georges Reboul, à son fils Jean, nous offrons l'expression de nos sentiments attristés.

CYTOLOGIE. — *Étude au microscope électronique des cellules alvéolaires du poumon normal de mammifère.* Note (*) de MM. **Albert Policard, André Collet** et Mme **Lucette Giltaire-Ralyte.**

Description des types évolutifs des cellules alvéolaires dans le poumon normal. Présence de voiles hyaloplasmiques à la surface de la paroi alvéolaire.

L'examen au microscope électronique de la cellule alvéolaire du poumon normal du Rat permet de lui distinguer trois formes évolutives.

A. La *forme jeune*, de 4 à 6 μ de diamètre (*fig.* I), toujours fixée à la paroi alvéolaire, a un noyau ovoïde, assez dense aux électrons, de 3 à 4 μ, homogène, sans amas chromatiniens et avec un nucléole plutôt petit. Son cytoplasma homogène, non vacuolaire, forme une mince couche de 1 μ environ autour du noyau; il renferme de fines mitochondries de 0,3 à 0,6 μ. Il présente deux catégories d'expansions : de rares pseudopodes superficiels filiformes dépassant rarement 0,1 μ de long, et une expansion en voile d'une minceur extrême (0,3 à 0,5 μ) étendue sur la paroi alvéolaire sur une très grande surface, souvent 30 μ et plus autour du noyau. Cette expansion peut même monter sur d'autres cellules alvéolaires voisines plus évoluées; son cytoplasma, identique à celui du corps cellulaire, renferme comme lui quelques rares pseudopodes superficiels et des mitochondries du même type.

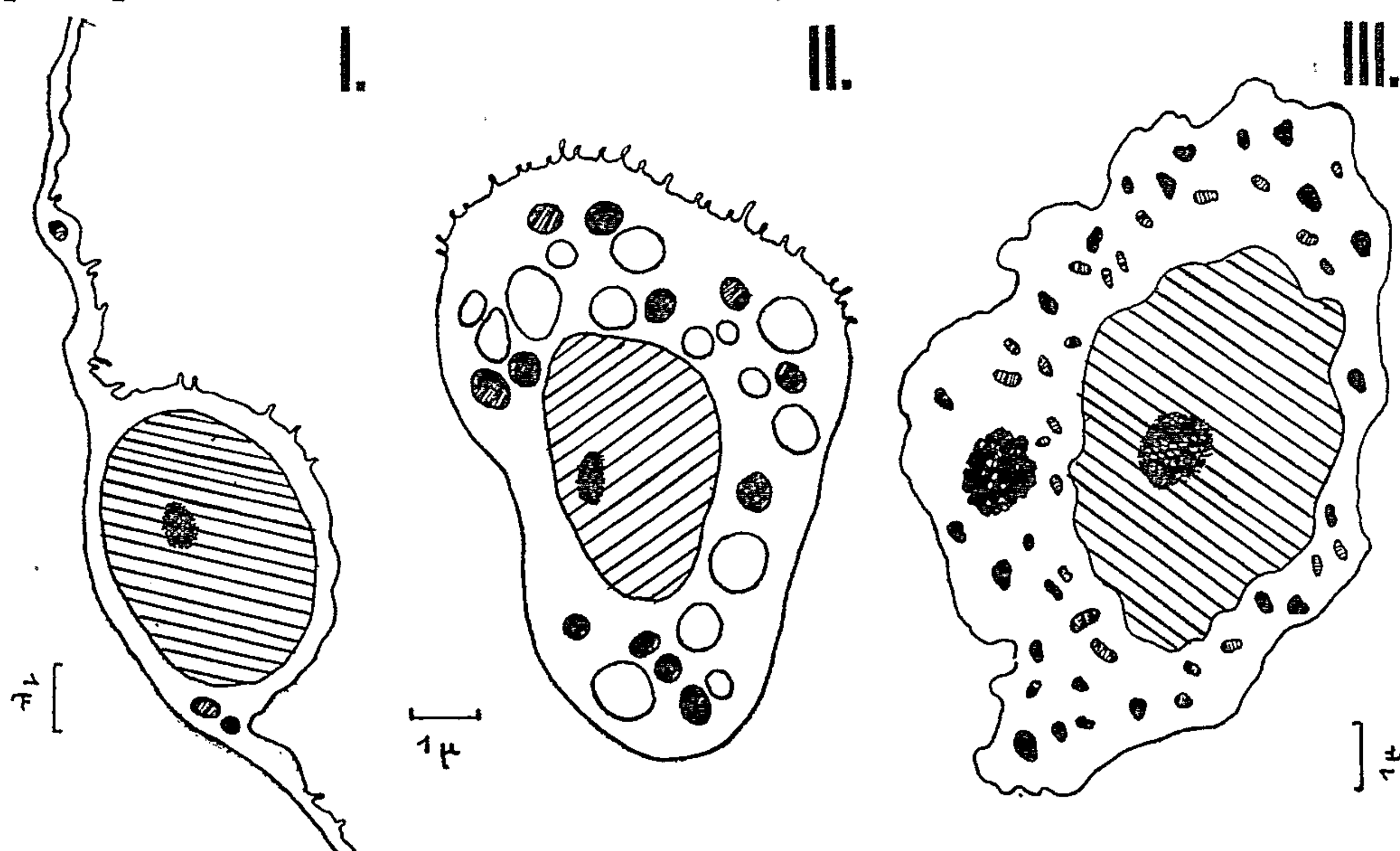
La proportion de ces cellules jeunes est d'environ 24 %.

Faites avec une technique plus précise, ces constatations, contrairement à d'autres antérieures, ont montré l'existence incontestable sur la paroi alvéolaire

(*) Séance du 13 juin 1955.

d'une couche protoplasmique continue d'une minceur extrême représentant une expansion en voile des cellules alvéolaires jeunes.

B. La *forme adulte* (57 %), plus grande (8 à 12 μ), toujours fixée à la paroi a un noyau ovoïde régulier, de 4 μ, assez dense, avec des mottes de chromatine et un assez gros nucléole. Son cytoplasma renferme des mitochondries sphériques ou en courts bâtonnets, de 0,5 μ environ, très denses aux électrons



Tracés des contours des diverses structures cellulaires visibles sur les microphotographies électroniques.
I — Type jeune. II — Type adulte. III — Type sénescent.
Mitochondries en noir ou gris, vacuoles en clair.

et peu abondantes (8 à 12 par coupe de 500 Å d'épaisseur) et des vacuoles claires nombreuses, de 0,3 à 1 μ et de composition inconnue. La surface de ces cellules est hérissée de nombreux prolongements filiformes de 0,5 μ au maximum. Elle offre parfois des prolongements épais et courts, du type de ceux décrits par Low ([1]) et très différents des voiles des cellules jeunes. Ces prolongements épais sont quelquefois recouverts en partie par ces voiles minces.

C. La *cellule sénescente* (19 %) apparaît généralement détachée de la paroi ou y adhérant seulement sur une petite surface. Plus volumineuse que les précédentes (12 à 14 μ), son noyau (6 μ) est irrégulier, peu dense, sans mottes de chromatine. Le cytoplasma renferme des mitochondries petites (0,2 à 0,4 μ), peu denses, plus nombreuses en général que dans la forme adulte (20 à 30 par coupe de cellule), parfois des vacuoles petites et rares, et des granulations denses, irrégulières, de 1 μ environ et de nature encore inconnue.

([1]) F. N. Low, *Anat. Rec.*, 113, 1952, p. 437-449; 117, 1953, p. 241-263; et 118, 1954, p. 429-430.

Ces constatations semblent montrer l'existence d'une évolution des cellules alvéolaires d'un type jeune lymphocytiforme vers une forme plus évoluée de type histiocytaire. La durée de cette évolution dans le poumon normal demeure indéterminée. Elles prouvent, d'autre part, la présence sur la paroi alvéolaire, de voiles cytoplasmiques d'une extrême minceur et très étendus, issus de certaines cellules alvéolaires et analogues aux voiles hyaloplasmiques bien connus des histiocytes.

L'ouvrage suivant est présenté par M. **Albert Caquot** : *Moteurs d'avions*, par Raymond Marchal. Préface de Paul Dumanois. Deuxième édition. Texte et Planches.

DÉSIGNATIONS.

M. **Louis Fage** est désigné pour représenter l'Académie à l'inauguration de l'Exposition consacrée à Sir **Marc Isambart Brunel**, Correspondant de l'Académie, qui aura lieu au Musée de l'Histoire de France (Archives nationales), le 24 juin 1955.

M. **René Dujarric de La Rivière** est désigné pour faire une lecture en la séance publique solennelle des cinq Académies, le 25 octobre 1955.

CORRESPONDANCE.

L'Académie a reçu le télégramme suivant : « Académie sciences U. R. S. S. organise à Moscou 1-5 juillet 1955 session sur utilisation énergie atomique aux fins civiles. Presidium Académie sciences serait heureux si votre Académie jugeait possible déléguer à cette session deux savants travaillant dans ce domaine... Président Académie sciences U.R.S.S. : Académicien Nesmeyanov. »

L'invitation est acceptée. S'il est possible, deux délégués seront envoyés.

M. **Jan Hendrik Oort**, élu Correspondant pour la Section d'Astronomie, adresse ses remercîments à l'Académie.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Union internationale des sciences biologiques. Série B. (Colloques). *La Physiologie des Cultures de tissus végétaux*.

2° *Catalogue des Coléoptères de Provence, d'après des documents recueillis et groupés par* Henri Caillol. 4e partie, précédée d'une notice biographique par Paul Vayssière. 5e partie, *Additions et Corrections.*

3° *The Year Book of the International Council of Scientific Unions,* 1955.

4° Mme Irène Fischer. *The deflection of the vertical in the western and central Mediterranean Area.*

5° Institut Royal Colonial belge *puis* Académie Royale des sciences coloniales (Bruxelles). *Atlas général du Congo : Notice de la Carte Nosologique du Congo belge et du Ruanda-Urundi,* par J. Gillet. *Nota bij de Geodetische Kaart van Belgisch-Kongo en Ruanda-Urundi,* door A. Letroye. *Notice de la carte des télécommunications du Congo belge et du Ruandi-Urundi,* par P. Geulette.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *L'effectivité d'une suite de Cannon à plusieurs variables complexes sur un domaine ou une région cerclés bornés.* Note de M. **Maurice Falgas**, présentée par M. Paul Montel.

1. Le présent travail étend, aux bases de polynomes à k variables complexes, les résultats de Cannon qui font l'objet des chapitres 2, 3, 4 et 6 de l'Ouvrage de Whittaker : *Sur les séries de bases de polynomes quelconques.* Les résultats d'autres chapitres feront l'objet d'exposés ultérieurs. J'envisage seulement le cas de régions ou domaines bornés; le cas de domaines ou régions cerclés infinis peut s'étudier en utilisant simultanément la méthode du présent travail et celle relative à la représentation des fonctions entières. On ne restreint pas la généralité en considérant seulement les domaines cerclés qui sont *domaines de convergence de séries entières à plusieurs variables* (ou leurs adhérences), nous les appellerons *domaines cerclés complétés.* Étant donné un tel domaine, nous lui associons la fonction α appelée *fonction caractéristique* de D, définie sur l'ensemble $\mathcal{M}$ des points $(\nu_1, \nu_2, \ldots, \nu_k)$ de l'espace R^k satisfaisant à

$$\nu_1+\nu_2+\ldots+\nu_k=1, \qquad \nu_1 \geqq 0, \qquad \nu_2 \geqq 0, \qquad \nu_k \geqq 0,$$

par

$$\alpha(\nu_1, \nu_2, \ldots, \nu_k) = \operatorname*{Sup}_{(z_1,\ldots,z_k)\in D} (\nu_1 \log r_1 + \nu_2 \log r_2 + \ldots + \nu_k \log r_k),$$

où

$$r_j = |z_j| \qquad (j=1, 2, \ldots, k).$$

On sait que, si D est borné, cette fonction est continue sur $\mathcal{M}$, et que dans tous les cas D est l'intersection des domaines définis par

$$\nu_1 \log r_1 + \nu_2 \log r_2 + \ldots + \nu_k \log r_k < \alpha(\nu_1, \nu_2, \ldots, \nu_k).$$

$\mathcal{F}_{\nu_1 \ldots \nu_k}$ sera le filtre défini, sur l'ensemble des vecteurs $(n_1, n_2, \ldots, n_k)$ à coordonnées entières positives ou nulles, au moyen de la base constituée par les

ensembles $V_{\varepsilon, N}(\varepsilon > 0, N > 0)$ tels que : $(n_1, n_2, \ldots, n_k) \in V_{\varepsilon, N}$, si

$$\left| \frac{n_1}{n_1 + n_2 + \ldots + n_k} - \nu_1 \right| < \varepsilon; \qquad \ldots;$$

$$\left| \frac{n_k}{n_1 + n_2 + \ldots + n_k} - \nu_k \right| < \varepsilon; \qquad n_1 + n_2 + \ldots + n_k > N.$$

Dans ces conditions, on sait que, si D est le domaine de convergenge de la série $\Sigma a_{n_1 \ldots n_k} z_1^{n_1} z_2^{n_2} \ldots z_k^{n_k}$, on a

$$-\overline{\lim_{\mathcal{F}_{\nu_1 \ldots \nu_k}}} \frac{1}{n_1 + n_2 + \ldots + n_k} \log |a_{n_1, \ldots, n_k}| \geqq \alpha(\nu_1 \ldots \nu_k).$$

2. Une base de polynomes est une suite de polynomes $\{p_m(z_1, z_2, \ldots, z_k)\}$ telle que tout polynome puisse être exprimé au moyen d'une combinaison linéaire unique d'un nombre fini de polynomes de la suite.

Nous poserons :

$$(1) \qquad z_1^{n_1} z_2^{n_2} \ldots z_k^{n_k} = \sum_{m=0}^{\infty} \pi_{n_1 \ldots n_k, m} p_m(z_1, z_2, \ldots, z_k).$$

D étant un domaine cerclé complété borné centré à l'origine, $\overline{D}$ étant l'adhérence de D, nous poserons encore

$$M_m(D) = \max |p_m(z_1, z_2, \ldots, z_k)| \qquad \text{lorsque} \quad (z_1, z_2, \ldots, z_k) \in \overline{D},$$

$$(2) \qquad \begin{cases} \omega_{n_1 \ldots n_k}(D) = \sum_{m=0}^{\infty} |\pi_{n_1, \ldots, n_k, m}| M_m(D), \\ \lambda_{\nu_1 \ldots \nu_k}(D) = \overline{\lim_{\mathcal{F}_{\nu_1 \ldots \nu_k}}} \frac{1}{n_1 + \ldots + n_k} \log \omega_{n_1 \ldots n_k}(D). \end{cases}$$

Si $\mathfrak{N}_{n_1 \ldots n_k}$ est le nombre de $\pi_{n_1 \ldots n_k, m}$ non nuls dans (1), nous dirons que la base considérée est une base de Cannon lorsque $\lim (\mathfrak{N}_{n_1 \ldots n_k})^{1/n_1 + \ldots + n_k} = 1$.

3. La série de base d'une fonction holomorphe dans D ou sur $\overline{D}$ est la série obtenue en remplaçant dans le développement de Mac Laurin chaque monome $z_1^{n_1} z_2^{n_2}, \ldots, z_k^{n_k}$ par l'expression (1) correspondante et en regroupant les termes de façon à obtenir une série de la forme $\sum_{m=0}^{\infty} A_m p_m(z_1, z_2, \ldots, z_k)$. La série obtenue est *la série de base de la fonction*. On dit qu'une base est *effective* dans D (resp. sur $\overline{D}$) si toute fonction holomorphe dans D (resp. sur $\overline{D}$) a sa série de base absolument et uniformément convergente à l'intérieur de D (resp. sur $\overline{D}$). On dit qu'elle est *effective au voisinage de l'origine* si elle représente toute fonction holomorphe à l'origine dans un domaine admettant l'origine comme point intérieur. On a les théorèmes suivants :

THÉORÈME 1. — *Étant donnés un domaine cerclé complété borné, défini par sa fonction caractéristique* $\alpha(\nu_1, \nu_2, \ldots, \nu_k)$, *une base* (non nécessairement de

Cannon) *et, relativement à cette base, la fonction* $\lambda_{\nu_1,\nu_2,\ldots,\nu_k}(\mathrm{D})$ *définie par* (2), *si* $f(z_1, z_2, \ldots, z_k)$ *est holomorphe sur l'adhérence d'un domaine cerclé borné complété* Δ *dont la fonction caractéristique* $\beta(\nu_1, \nu_2, \ldots, \nu_k)$ *vérifie* $\beta(\nu_1, \nu_2, \ldots, \nu_k) \geqq \lambda_{\nu_1,\nu_2,\ldots,\nu_k}(\mathrm{D})$, *alors la série de base est absolument et uniformément convergente sur* $\overline{\mathrm{D}}$ *et sa somme est* $f(z_1, z_2, \ldots, z_k)$ *sur* $\overline{\mathrm{D}}$.

THÉORÈME 2. — *Étant donné un domaine cerclé borné complété* D *et une base de Cannon, si* $\alpha(\nu_1, \nu_2, \ldots, \nu_k)$ *est la fonction caractéristique de* D, *si* $\lambda_{\nu_1,\nu_2,\ldots,\nu_k}(\mathrm{D})$ *est la fonction associée à la base par* (2), *et s'il existe un point* $(\nu_1, \nu_2, \ldots, \nu_k)$ de $\mathfrak{M}$ *tel que* $\lambda_{\nu_1\ldots\nu_k}(\mathrm{D}) > \alpha(\nu_1, \nu_2, \ldots, \nu_k)$, *il existe une fonction holomorphe sur* $\overline{\mathrm{D}}$ *qui n'est pas représentée par sa série de base sur* $\overline{\mathrm{D}}$.

THÉORÈME 3. — *La condition nécessaire et suffisante pour qu'il y ait effectivité sur* $\overline{\mathrm{D}}$ *est* : $\alpha(\nu_1, \nu_2, \ldots, \nu_k) = \lambda_{\nu_1,\nu_2,\ldots,\nu_k}(\mathrm{D})$.

THÉORÈME 4. — D *étant un domaine cerclé complété borné,* D_h *son transformé par une homothétie de rapport* $h > 0$ *centrée au centre de* D, *pour qu'une série de Cannon soit effective dans* D *il faut et il suffit que* $\lambda_{\nu_1,\nu_2,\ldots,\nu_k}(\mathrm{D}_h)$ *soit inférieur à* $\alpha(\nu_1, \nu_2, \ldots, \nu_k)$ *pour tout* $h < 1$. [$\alpha(\nu_1, \nu_2, \ldots, \nu_k)$ *est la fonction caractéristique relative à* D].

THÉORÈME 5. — *Si* $\lambda^{+}_{\nu_1,\nu_2,\ldots,\nu_k}(0) = \operatorname{Inf} \lambda_{\nu_1,\nu_2,\ldots,\nu_k}(\Delta)$, *où* Δ *est un domaine cerclé borné admettant l'origine comme point intérieur, la condition nécessaire et suffisante pour l'effectivité au voisinage de l'origine est* $\lambda^{+}_{\nu_1,\nu_2,\ldots,\nu_k}(0) \equiv -\infty$.

TOPOLOGIE. — *Cohomologie à valeurs dans un faisceau non abélien.* Note de M. **Jean Frenkel**, présentée par M. Jacques Hadamard.

Le début de la suite exacte de cohomologie est valable pour des suites exactes de faisceaux qui ne sont pas nécessairement des faisceaux de groupes abéliens. Applications à certains problèmes concernant les espaces fibrés dont la fibre est un groupe (1) ou un espace homogène.

1. *Définitions.* — *a.* Certains des ensembles envisagés seront munis d'un élément privilégié noté e (élément « neutre »). Une suite d'ensembles A_i dont chacun a un élément neutre (sauf peut-être les deux premiers) et d'applications $f_i : \mathrm{A}_i \to \mathrm{A}_{i+1}$ sera dite *exacte* si $f_i^{-1}(e) = f_{i-1}(\mathrm{A}_{i-1})$.

b. Soit $\mathrm{A} = \{\mathrm{A}_x\}(x \in \mathrm{X})$ un faisceau *d'ensembles* (2) sur un espace topologique X. On note $\mathrm{H}^0(\mathrm{X}, \mathrm{A})$ l'ensemble des sections de A au-dessus de X. Si, pour tout x, A_x a un élément neutre e_x variant continûment avec x, $\mathrm{H}^0(\mathrm{X}, \mathrm{A})$ a aussi un élément neutre. Si A est un faisceau de groupes, $\mathrm{H}^0(\mathrm{X}, \mathrm{A})$ est muni d'une structure de groupe.

---

(1) *Voir* déjà J. Frenkel, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 40.

(2) J.-P. Serre, *Ann. Math.*, 61, 1955, p. 197-278, *voir* chap. I.

c. Soit A un faisceau de *groupes* sur X. Soit $\mathfrak{U} = \{U_i\}_{i\in I}$ un recouvrement ouvert de X. Une 1-*cochaîne de* $\mathfrak{U}$ *à valeurs dans* A est une fonction qui à tout couple $(i, j) \in I \times I$ fait correspondre une section f_{ij} de A au-dessus de $U_i \cap U_j$. Une 1-cochaîne est un 1-*cocycle* si $f_{ij}(x) f_{jk}(x) = f_{ik}(x)$ pour tout x de $U_i \cap U_j \cap U_k$. Deux cochaînes $\{f_{ij}\}$, $\{g_{ij}\}$ seront dites *homologues* s'il existe pour tout $i \in I$ une section h_i de A au-dessus de U_i telle que $f_{ij} = h_i^{-1} g_{ij} h_j$ dans $U_i \cap U_j$. L'*ensemble* $H^1(\mathfrak{U}, A)$ des classes de cocycles homologues a un élément neutre. La limite inductive [*cf.* (2)] $H^1(X, A)$ des $H^1(\mathfrak{U}, A)$ a un élément neutre.

d. On définit d'une manière évidente la notion d'un *faisceau de groupes* F *opérant* (à gauche) dans un faisceau d'ensembles A; alors $H^0(X, F)$ opère dans $H^0(X, A)$. Soit ζ un 1-cocycle d'un recouvrement ouvert $\mathfrak{U}$ de X, à valeurs dans F ; par *recollement* de faisceaux (2), ζ définit un faisceau A^ζ, isomorphe à A sur les ouverts de $\mathfrak{U}$. Si ζ et ζ' ont même image dans $H^1(X, F)$, on a une collection $W(\zeta, \zeta')$ d'*isomorphismes* de A^ζ sur $A^{\zeta'}$; si ζ, ζ', ζ'' ont même image dans $H^1(X, F)$, et si $\sigma \in W(\zeta, \zeta')$ et $\tau \in W(\zeta', \zeta'')$, alors $\tau \circ \sigma \in W(\zeta, \zeta'')$.

2. *Suite exacte de cohomologie*. — Soient A et B deux faisceaux *de groupes* sur X, A étant un *sous-faisceau* de B. Les classes à gauche B_x/A_x définissent un faisceau B/A d'espaces homogènes, sur lequel B opère par les translations à gauche. Comme dans le cas classique (2), on définit une suite d'applications (*dont cependant la dernière n'existe que si* A *est un sous-faisceau distingué, donc* B/A *un faisceau de groupes*) :

$$(1)\quad e \to H^0(X, A) \to H^0(X, B) \to H^0(X, B/A) \xrightarrow{\delta} H^1(X, A) \to H^1(X, B) \to H^1(X, B/A).$$

Théorème 1. — *La suite* (1) (amputée de son dernier terme si A n'est pas distingué) *est exacte. De plus, pour que deux sections* s, $s' \in H^0(X, B/A)$ *aient la même image par* δ, *il faut et il suffit qu'elles appartiennent à la même classe d'intransitivité de* $H^0(X, B)$; (si A est distingué, cette condition signifie que ss'^{-1} est l'image d'une section de B).

3. *Cas où* A *est un sous-faisceau abélien distingué de* B. — Alors F = B/A opère dans A par les automorphismes intérieurs. Supposons X *paracompact* : si ζ est un 1-cocycle à valeurs dans F d'un recouvrement $\mathfrak{U}$, on définit un « cobord » $\Delta(\zeta) \in H^2(X, A^\zeta)$. Si ζ et ζ' ont même image z dans $H^1(X, B/A)$, tout $\sigma \in W(\zeta, \zeta')$ transforme $\Delta(\zeta)$ en $\Delta(\zeta')$; à ce titre, on peut parler d'un élément $\Delta(z)$ qui appartient à un groupe isomorphe à $H^2(X, A^\zeta)$.

Théorème 2. — *Si* A *est abélien distingué, l'application* δ *de la suite* (I) *est un homomorphisme semi-croisé; si de plus* X *est paracompact, pour qu'un élément* z *de* $H^1(X, B/A)$ *soit dans l'image de* $H^1(X, B)$, *il faut et il suffit que* $\Delta(z) = 0$.

Corollaire. — *Si* A *est un sous-faisceau du centre de* B *et* X *paracompact, on a une suite exacte* (II) (*où* i, p, δ, *sont des homomorphismes*) :

$$e \to H^0(X, A) \xrightarrow{i} H^0(X, B) \xrightarrow{p} H^0(X, B/A) \xrightarrow{\delta} H^1(X, A) \to H^1(X, B) \to H^1(X, B/A) \xrightarrow{\Delta} H^2(X, A)$$

4. *Applications.* — Dans la suite espace fibré signifie « espace fibré localement trivial ». Étant donnés deux groupes topologiques M et G et un homomorphisme de G dans le groupe des automorphismes du *groupe topologique* M, tout espace fibré principal g de base X et de groupe G définit un espace fibré *associé* M^g de fibre M. Soit $\mathcal{M}^g$ le faisceau des germes de sections locales de M^g : c'est un faisceau de groupes ([3]). Si L est un sous-groupe de M stable par G, les espaces fibrés L^g et $(M/L)^g$, sont définis, d'où les faisceaux de germes de sections $\mathcal{L}^g$ et $(\mathcal{M}/\mathcal{L})^g$, ce dernier s'identifiant à $(\mathcal{M}^g)/(\mathcal{L}^g)$ *si la fibration de* M *sur* M/L *est localement triviale, ce que nous supposerons.* Si g est trivial, $\mathcal{M}^g$ n'est autre que le faisceau $\mathcal{M}$ des germes d'applications continues de X dans M, et $H^1(X, \mathcal{M})$ s'identifie aux classes d'espaces fibrés principaux de base X et de groupe M ([3]). A un élément de $H^1(X, \mathcal{M}^g)$ est pareillement associée (de façon non biunivoque en général) une classe d'espaces fibrés (non principaux) de groupe structural $H = M.G$ (produit direct croisé défini grâce aux opérations de G dans M). Si G est le groupe M lui-même opérant dans M par les automorphismes intérieurs, l'égalité $(x, y) = (xy, e).(y^{-1}, y)$ représente H comme un produit *direct* $M \times \overline{G}$. Cette représentation et le fait que $\overline{G}$ est dans le commutant de M dans H permettent alors d'*identifier* $H^1(X, \mathcal{M}^m)$ à $H^1(X, \mathcal{M})$, l'élément neutre de $H^1(X, \mathcal{M}^m)$ s'identifiant avec $m \in H^1(X, \mathcal{M})$.

Le théorème 1 permet alors de retrouver la condition classique pour qu'on puisse restreindre le groupe structural M à un sous-groupe L, mais seulement si L est distingué. Dans tous les cas soit, si cette restriction est possible, $x \in H^1(X, \mathcal{L})$ une solution du problème : toutes les autres sont (à un isomorphisme près) *en correspondance biunivoque avec les classes d'intransitivité du groupe des sections de* M^x opérant sur les sections de $(M/L)^x$ (L opérant sur M par les automorphismes intérieurs).

Le théorème 2 donne, si X est paracompact, une *condition pour qu'un espace fibré z de groupe* M/L (L sous-groupe abélien distingué de M) *provienne d'un espace fibré principal de groupe* M : la nullité de $\Delta(z)$ (attaché à z comme il a été dit au n° 3) est *nécessaire et suffisante.*

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Classification des espaces homogènes symétriques irréductibles.* Note de M. **Marcel Berger**, présentée par M. Joseph Pérès.

Un espace homogène de Lie G/H est symétrique si H est l'ensemble des points fixes d'un automorphisme involutif de G. Cette Note fournit une méthode de détermination locale explicite de ces espaces dans le cas où ils sont irréductibles. On peut toujours alors supposer G simple; les résultats complets sont donnés lorsque G appartient à l'une des quatre grandes classes.

([3]) J. Frenkel, *loc. cit.*

1. Un espace homogène symétrique G/H est déterminé *localement* par une algèbre de Lie réelle $\mathfrak{g}$ et un automorphisme involutif σ de $\mathfrak{g}$ dont les points fixes constituent une sous-algèbre $\mathfrak{h}$ de $\mathfrak{g}$; $\mathfrak{g}$ s'écrit $\mathfrak{g} = \mathfrak{h} + \mathfrak{m}$ et un tel espace est dit *irréductible* si la représentation ad($\mathfrak{h}$) dans $\mathfrak{m}$ est irréductible. On utilisera la notation $\mathfrak{g}/\mathfrak{h}$; $\mathfrak{g}/\mathfrak{h}$ est alors nécessairement [K. Nomizu (1)] : soit une variété de groupe de Lie abélien, soit tel que $\mathfrak{g}$ soit semi-simple. Il suffit donc d'étudier le cas semi-simple; la considération des idéaux dont $\mathfrak{g}$ est somme directe montre que $\mathfrak{g}/\mathfrak{h}$ ne peut être obtenue qu'ainsi : soit $\mathfrak{g} = \mathfrak{g}_1 + \mathfrak{g}_2$, $\mathfrak{g}_1$ isomorphe à $\mathfrak{g}_2$ et $\sigma(u, v) = (v, u)$ avec $\mathfrak{g}_1$ simple; soit $\mathfrak{g}$ simple. Il reste donc à étudier les automorphismes involutifs des algèbres de Lie réelles simples donnant naissance à des structures $\mathfrak{g}/\mathfrak{h}$ *non isomorphes.*

2. Soit $\mathfrak{g}_u$ la forme compacte de $\mathfrak{g}$, $\mathfrak{g}_1$ la sous-algèbre des points fixes de l'automorphisme involutif τ de $\mathfrak{g}_u$ définissant la structure réelle $\mathfrak{g}$.

LEMME. — *σ est aussi un automorphisme involutif de $\mathfrak{g}_u$.*

La démonstration utilise la décomposition [S. Murakami (2)] de σ sous la forme $\sigma = \alpha e^{i\beta}$ où $\alpha \in K = \mathrm{Aut}(\mathfrak{g}) \cup \mathrm{Aut}(\mathfrak{g}_u)$ et β est une matrice symétrique gauche. L'hypothèse σ involutif entraîne $\beta = 0$ donc $\sigma \in K$. D'après Murakami, c'est qu'alors $\sigma\tau = \tau\sigma$ et qu'il existe une application $f : \sigma \to f(\sigma)$ de K dans Aut($\mathfrak{g}_1$). Il est facile de voir que le noyau de cette application est composé de l'identité et de τ.

Si $f(\sigma_1)$ et $f(\sigma_2)$ déterminent des structures réelles isomorphes de $\mathfrak{g}_1$, σ_1 et σ_2 détermineront des espaces homogènes $\mathfrak{g}/\mathfrak{h}$ isomorphes. On peut donc classer les structures $\mathfrak{g}/\mathfrak{h}$ en procédant ainsi : on cherche dans Aut($\mathfrak{g}_1$) les éléments involutifs donnant des structures réelles de $\mathfrak{g}_1$ non isomorphes et qui sont dans l'*image* $f(K)$: les structures $\mathfrak{g}/\mathfrak{h}$ obtenues sont toutes celles possibles et sont distinctes. Accessoirement, cette méthode permet de déterminer le groupe fini Aut($\mathfrak{g}$)/Int($\mathfrak{g}$).

Remarque. — Les espaces obtenus à partir des $\mathfrak{g}$ simples ne sont pas nécessairement irréductibles. On peut éliminer facilement ceux qui ne le sont pas en regardant la dimension de la représentation de ad ($\mathfrak{h}$) dans m. Néanmoins nous indiquerons ici toutes les structures $\mathfrak{g}/\mathfrak{h}$ obtenues, irréductibles ou non.

3. Un premier cas particulier est celui où $f(\sigma)$ est l'identité de $\mathfrak{g}_1$: on retrouve alors les espaces riemanniens symétriques, clos et ouverts, d'E. Cartan (3).

Un autre cas particulier est celui où la complexifiée de $\mathfrak{g}$ n'est pas simple mais s'écrit $\tilde{\mathfrak{g}} = \tilde{\mathfrak{k}} + \tilde{\mathfrak{k}}$, $\tilde{\mathfrak{k}}$ simple; dans ce cas la forme compacte de $\mathfrak{g}$ est $\mathfrak{k}_u + \mathfrak{k}_u$, où $\mathfrak{k}_u$ est la forme compacte de $\tilde{\mathfrak{k}}$. L'algèbre $\mathfrak{g}_1$ est alors $\mathfrak{k}_u$ dont tous les auto-

(1) *Amer. J. Math.*, 76, 1954, p. 56.
(2) *J. Math. Soc. Japan*, 4, 1952, p. 104-108.
(3) E. CARTAN, *Bull. Soc. Math. Fr.*, 55, 1927, p. 114-134.

morphismes se remontent en des automorphismes de $\mathfrak{g}$ de façon évidente. On obtient les structures suivantes, irréductibles ou non :

Algèbres $\mathfrak{g}$.	Sous-algèbres $\mathfrak{g}$.
$\mathfrak{g}$	$\mathfrak{g}_1, \mathfrak{g}_2, \ldots, \mathfrak{g}_k, \tilde{\mathfrak{g}}_{11}, \tilde{\mathfrak{g}}_{12}, \ldots, \tilde{\mathfrak{g}}_{1k}$

où $\mathfrak{g}_1, \mathfrak{g}_2, \ldots, \mathfrak{g}_k$ désignent les *k formes réelles* distinctes de $\tilde{\mathfrak{k}}$ et $\mathfrak{g}_{11}, \mathfrak{g}_{12}, \ldots, \mathfrak{g}_{1k}$ les algèbres compactes maximales de ces formes réelles.

4. Quand par contre $\mathfrak{g}$ est une *forme réelle* de sa complexifiée $\tilde{\mathfrak{g}}$, la méthode précédente n'est agréable que lorsque $\tilde{\mathfrak{g}}$ n'est pas une algèbre de type exceptionnel. Elle fournit les structures $\mathfrak{g}/\mathfrak{h}$ suivantes, irréductibles ou non [les notations employées sont celles de (4), les algèbres de Lie étant définies par un représentant linéaire classique] :

Algèbres $\mathfrak{g}$.	Sous-algèbres $\mathfrak{g}$.
$\mathbf{SL}(n, \mathrm{R})$	$\mathbf{SO}^m(n)$, $\mathbf{SL}(m) + \mathbf{SL}(n-m) + \mathbf{R}$, $\mathbf{Sp}^*\left(\frac{n}{2}\right)$, $\mathbf{SL}\left(\frac{n}{2}, \mathrm{C}\right) + \mathbf{T}^1$
$\mathbf{SU}^*(2n)$	$\mathbf{SU}^*(2m) + \mathbf{SU}^*(2n-2m) + \mathbf{R}$, $\mathbf{Sp}^m(n)$, $\mathbf{SO}^*(2n)$, $\mathbf{SL}(n, \mathrm{C}) + \mathrm{T}^1$
$\mathbf{SU}^i(n)$	$\mathbf{SU}^k(k+h) + \mathbf{SU}^{i-k}(n-k-h) + \mathbf{T}^1$, $\mathbf{SO}^i(n)$, $\mathbf{Sp}^{\frac{i}{2}}\left(\frac{n}{2}\right)$, $\mathbf{SL}\left(\frac{n}{2}, \mathrm{C}\right) + \mathbf{R}$ si $i = \frac{n}{2}$.
$\mathbf{SO}^*(2n)$	$\mathbf{SO}^*(2m) + \mathbf{SO}^*(2n-2m)$, $\mathbf{SU}^m(n) + \mathrm{T}^1$, $\mathbf{SO}(n, \mathrm{C})$, $\mathbf{SU}^*(n) + \mathrm{R}$
$\mathbf{SO}^i(n)$	$\mathbf{SO}^k(k+h) + \mathbf{SO}^{i-k}(n-k-h)$, $\mathbf{SU}^{\frac{i}{2}}\left(\frac{n}{2}\right) + \mathrm{T}^1$, $\mathbf{SO}\left(\frac{n}{2}, \mathrm{C}\right)$ et $\mathbf{SL}\left(\frac{n}{2}, \mathrm{R}\right) + \mathbf{R}$ si $i = \frac{n}{2}$.
$\mathbf{Sp}^*(n)$	$\mathbf{Sp}^*(m) + \mathbf{Sp}^*(n-m)$, $\mathbf{SU}^i(n) + \mathbf{T}^1$, $\mathbf{SL}(n, \mathrm{R}) + \mathbf{R}$, $\mathbf{Sp}\left(\frac{n}{2}, \mathrm{C}\right)$
$\mathbf{Sp}^i(n)$	$\mathbf{Sp}^k(k+h) + \mathbf{Sp}^{i-k}(n-k-h)$, $\mathbf{SU}^i(n) + \mathbf{T}^1$, $\mathbf{Sp}\left(\frac{n}{2}, \mathrm{C}\right)$ et $\mathbf{SU}^*(n) + \mathbf{R}$ si $i = \frac{n}{2}$.

5. Le seul cas à traiter reste donc celui où $\mathfrak{g}$ est une *forme réelle* d'une algèbre de Lie complexe de *type exceptionnel*. Pour éviter des calculs explicites, il faut utiliser une autre méthode, qui sera exposée, ainsi que les résultats, dans une publication ultérieure.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Jeux de Markoff et problèmes d'absorption.*

Note de M. **Jacques Neveu**, présentée par M. Joseph Pérès.

La détermination de la solution de Bayes d'un jeu de Markoff pose un problème d'absorption ; en même temps se trouve résolu le problème de Dirichlet relatif à un opérateur intégrodifférentiel très général. Les résultats sont basés sur la théorie des semi-groupes.

X(.) désigne une fonction aléatoire séparable réelle définie sur l'intervalle de temps (o, ∞) et sur l'espace de probabilité $[\Omega, \mathcal{B}, \mathrm{Pr.}]$; $\mathcal{B}_t$ est le champ de

(4) M. Berger, *Thèse*, à paraître au *Bulletin de la Société Mathématique de France*.

Borel engendré par les $X(s)$ pour $s \leqq t$; nous supposons qu'il existe deux variables aléatoires U et V dans $L^1(\Omega)$ telles que : $U \leqq X_t \leqq V$ quel que soit t. Dans ces conditions les semi-martingales (séparables) $[y_t, \mathcal{B}_t]$ majorées par X (c'est-à-dire telles que $y_t \leqq X_t$) possèdent une borne supérieure pour la relation d'ordre précédente, soit $[Y_t \mathcal{B}_t]$; de même il existe une borne inférieure dans l'ensemble des chaînes inverses minorées par X. Soit alors $S(\omega)$ la variable aléatoire définie par :

$$\{\omega : S(\omega) > s\} = \{\omega : Y_t(\omega) < X_t(\omega) \text{ pour } t \leqq s\}$$

elle correspond au processus de Bayes (pour Pr.) du jeu dont la fonction de perte est $X(t)$; enfin $Z_t = Y_{\min\{t, s(\omega)\}}$ est une martingale [au moins si Y_t est continue en probabilité].

Les résultats généraux précédents étendent au cas continu des résultats de Snell ([1]); à la démonstration d'existence de Snell nous avons préféré une construction de la semi-martingale Y, qui nous a permis d'étudier ensuite plus en détail le cas des jeux de Markoff dont la fonction de perte est par définition une fonction aléatoire de Markoff.

Soit $\{\Phi_S\}$ un semi-groupe de Markoff([2]), soit $x(t)$ une fonction aléatoire sur $(0, \infty)$ obéissant aux lois de passage du processus Φ. A toute fonction de Baire f correspond alors une fonction de Baire Hf telle que $Hf(x_t)$ soit la semi-martingale maximale majorée par $f(x_t)$; $Hf(x)$ est la perte conditionnelle lorsque $x(0) = x$ du processus de Bayes. La correspondance $f \to Hf$ ne dépend que du semi-groupe : Hf est la plus grande fonction de Baire telle que : 1° $Hf \leqq f$; 2° $Hf \leqq \Phi_s Hf \; \forall s$. (Il importe de remarquer que tout semi-groupe de Markoff peut être étendu à l'espace des fonctions de Baire.) Si Λ_f désigne l'ensemble $\{x : Hf(x) = f(x)\}$, le processus de Bayes consiste à jouer le jeu $X_t = f(x_t)$ jusqu'à l'absorption de X_t par Λ_f. Si Z est la variable aléatoire égale à X_t lorque $S_f = t$ [S_f est la fonction définie au 1er alinéa pour $X_t = f(x_t)$], moyennant une condition d'ergodicité sur le processus, la fonction :

$$G(x) = E[g(Z) \mid X_0 = x]$$

est telle que $G = g$ sur Λ_f, et $\Omega G = 0$ en dehors (g est une fonction quelconque, Ω l'opérateur infinitésimal du semi-groupe); elle résout le problème de Dirichlet relatif à Ω, Λ_f et g donnée sur Λ_f (puisque $Z \in \Lambda_f$ presque sûrement); la correspondance précédente fait encore correspondre Hf à f et $\Omega(Hf) = 0$ sur $C\Lambda_f$.

L'intérêt de l'introduction des Λ_f est que pour ces ensembles le problème d'absorption est toujours bien posé. Lorsque l'on considère un processus de

---

(1) SNELL, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 73, 1952, p. 293.

(2) Nous reprenons les définitions et les notations de J. NEVEU, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1046.

Markoff non stationnaire ou seulement défini sur un intervalle borné de temps, la solution de Bayes se pose encore en termes d'absorption, mais cette fois Λ_f variera au cours du temps.

Le théorème fondamental énoncé en ([2]) est à la base de nos démonstrations, ainsi d'ailleurs que les structures d'ordre des espaces sur lesquels opère le semi-groupe.

MÉCANIQUE. — *Note sur l'anisotropie mécanique et optique des matériaux soumis à des contraintes.* Note de M. **Albert Kammerer**, présentée par M. Henri Beghin.

En négligeant la viscosité ([1]), on peut compléter les expressions des contraintes en fonction des éléments de la déformation, par des termes de degré supérieur à 1; même en se limitant à ceux du second degré, on met en évidence une anisotropie mécanique de la matière soumise à des contraintes, en accord avec l'anisotropie optique des matières transparentes dites « photoélastiques ».

1. Les axes de coordonnées sont dirigés suivant les contraintes principales c^i du système élastique supposé uniforme, les éléments de la déformation étant e^i:

$$(1) \qquad c^i = \mathrm{E}\frac{(1-2\nu)e^i+\nu\theta}{(1+\nu)(1-2\nu)} - a(\theta)^2 - b(e^i)^2 - c\frac{e^1e^2e^3}{e^i} \quad (i=1,2,3) \qquad \text{avec} \quad \theta = \sum_i e^i.$$

On en déduit le module d'élasticité E^i suivant la direction $\mathrm{O}x^i$, l'état élastique étant caractérisé par les e^i ou les c^i :

$$\mathrm{E}^i = \frac{\Delta}{\dfrac{\partial c^j}{\partial e^j}\dfrac{\partial c^l}{\partial e^l} - \dfrac{\partial c^j}{\partial e^l}\dfrac{\partial c^l}{\partial e^j}} = \mathrm{E}\frac{1+\ldots}{1-\alpha(e^j+e^l)-\beta e^i+\ldots}.$$

Δ, déterminant fonctionnel des c^i par rapport aux variables e^i, est une fonction symétrique des e^i identique pour tous les E^i :

$$\alpha = \frac{2(1-2\nu)a+(1-\nu)b}{\mu}, \qquad \beta = \frac{2(1-2\nu)a-\nu c}{\mu}.$$

2. L'expérience montre qu'il existe des matières plastiques transparentes (résines polyesters) isotropes à l'état libre qui, sous l'action d'un système de contraintes maintenu fixe, présentent une biréfringence notable, puis, par une évolution opposée à celle que l'on observe habituellement, (résines acryliques) deviennent de nouveau optiquement isotropes.

On admet généralement que la biréfringence optique des matières photoélastiques est définie, à partir de la déformation, par les expressions suivantes

([1]) *Les propriétés mécaniques des solides réels et la Théorie de l'Élasticité*, n° 1161 des *Actualités Scientifiques*, Hermann, Paris.

des indices principaux :

$$n^i = n^0(1 + \mathrm{A}e^i + \mathrm{B}\theta) \qquad (i = 1, 2, 3), \tag{2}$$

$$n^i - n^j = n_0 \mathrm{A}(e^i - e^j) = n_0 \mathrm{A}\frac{1+\nu}{\mathrm{E}}(c^i - c^j) = \mathrm{K}(c^i - c^j). \tag{3}$$

n_0 est l'indice de la matière libre, K, le coefficient photoélastique.

L'état d'équilibre limite, dans l'expérience relatée précédemment, où la matière est redevenue isotrope, ne peut être interprété par les relations (2) et (3), qu'en donnant à K la valeur zéro ; mais K n'étant pas nul pendant le « fluage inverse », puisque la matière est alors biréfringente, on est amené à le considérer comme variant avec l'état élastique.

3. Si nous faisons abstraction de la viscosité en ne considérant que l'équilibre limite de la matière soumise à des contraintes c^i, nous pouvons relier l'anisotropie optique à l'anisotropie mécanique et remplacer la relation (3) par

$$n^i - n^j = \mathrm{B}(\mathrm{E}^i - \mathrm{E}^j) = -2(1+\nu)\,\mathrm{B}(c^i - c^j)\,[(1-\nu)\,b + \nu c + \ldots]\frac{1+\ldots}{1+\ldots}. \tag{4}$$

Le coefficient photoélastique classique $\mathrm{K} = n_0 \mathrm{A}(1+\nu)/\mathrm{E}$ dépend donc, d'une part, du coefficient B exprimant simplement le lien existant entre les anisotropies mécanique et optique et, d'autre part, des coefficients b et c qui caractérisent la matière étudiée.

On ne retrouve la proportionnalité de $n^i - n^j$ à $c^i - c^j$ que pour les déformations très petites ; en outre, d'après (4) le solide peut rester isotrope quoique les relations (1) ne soient pas linéaires, si les coefficients a et b sont nuls, puisqu'alors : $\alpha = \beta = 2(1-2\nu)/\mu a$; $\mathrm{E}^1 = \mathrm{E}^2 = \mathrm{E}^3$.

4. Lorsque la viscosité n'est pas négligeable, il faut compléter les relations (1) par des termes contenant les composantes de la « vitesse de déformation » ; en se limitant au second degré :

$$\begin{aligned} c^i = {} & \mathrm{E}\frac{(1-2\nu)\,e^i + \nu\theta}{(1+\nu)(1-2\nu)} - a(\theta)^2 - b(e^i)^2 - c\frac{e^1 e^2 e^3}{e^i} \\ & + \lambda'\dot\theta + 2\mu'\dot e^i + a'(\dot\theta)^2 + b'(\dot e^i)^2 + c'\frac{\dot e^1 \dot e^2 \dot e^3}{\dot e^i}, \end{aligned} \tag{5}$$

en notant $\dot y$ la dérivée de y par rapport au temps t.

Pour $t = 0$, les e^i sont nuls et les contraintes c^i prennent instantanément leurs valeurs finales maintenues constantes ; les relations (5), dans lesquelles on annule les e^i, déterminent les valeurs initiales des $\dot e^i$.

Suivant les valeurs relatives des coefficients $\lambda' \mu' a' b' c'$, les $\dot e^i$ peuvent être très grands de telle sorte que les relations (5) rendent compte de la déformation quasi instantanée suivie du fluage. Soient e^i_t les allongements unitaires observés au bout d'un temps t de mise en charge (les c^i sont constants). On pourra trouver trois constantes $a_t\, b_t\, c_t$ telles que les relations

$$c^i = \mathrm{E}\frac{(1-2\nu)\,e^i_t + \nu\theta_t}{(1+\nu)(1-2\nu)} - a_t(\theta_t)^2 - b_t(e^i_t)^2 - c_t\frac{e^1_t\, e^2_t\, e^3_t}{e^i_t} \tag{6}$$

soient satisfaites. Les coefficients $a_t b_t c_t$ tendent respectivement vers a, b et c lorsque le temps augmente indéfiniment. On pourra, à partir de (6), définir des modules E_t^i qui diffèrent à chaque instant des E^i vers lesquels ils tendent. Par suite, si b et c sont nuls (solide isotrope pour l'équilibre limite), b_t et c_t étant en général différents de zéro tant que cet équilibre limite n'est pas atteint, la matière sera anisotrope pendant le fluage.

5. Dans le domaine où la réversibilité des déformations infiniment lentes existe, les relations (5) permettent de rendre compte des propriétés mécaniques de tous les matériaux isotropes à l'état libre : solide parfaitement élastique, matières dites « plastiques », caoutchouc, brai et silicones qui paraissent élastiques lorsque les forces varient assez rapidement et se rapprochent des liquides sous l'action de forces fixes.

HYDRAULIQUE. — *Sur les changements de régime dans les canalisations. Enregistrement continu des caractéristiques.* Note (*) de MM. **Louis A. Sackmann** et **Émile Pérès**, présentée par M. Joseph Pérès.

A. *But et origine des travaux.* — Nous nous occupons de l'étude du Régime Transitoire dans une canalisation en essayant de définir au mieux l'évolution dans le temps des caractéristiques de l'écoulement au cours du phénomène de la Transition. L'un de nous dans une Note précédente [1] a montré, grâce à l'étude cinématographique, que les alternances des régimes laminaire et turbulent ne sont pas instantanées mais finies. Ces résultats réclament cependant une étude plus fine permettant d'obtenir la courbe $U_* = f(t)$.

B. *Principe expérimental.* — Comme lors de travaux antérieurs de l'un de nous, publiés dans une série de Notes [2], la mesure de la vitesse instantanée d'écoulement U_* est ramenée à la détermination de la portée horizontale du jet libre parabolique s'échappant de la canalisation d'étude.

C. *Dispositif d'enregistrement.* — Un dispositif permet d'enregistrer sur un film se déroulant d'une manière continue, et à vitesse constante, les variations de portée du jet. Ledit dispositif expérimental basé sur une méthode purement optique offre l'avantage d'être *totalement extérieur* au phénomène observé, ne créant ainsi aucune source de perturbation des caractéristiques de l'écoulement comme pourraient le faire prises de pression ou pitots d'exploration. La *continuité* de l'observation dans le temps à vitesse constante, mais réglable à volonté, permet en outre d'ana-

(*) Séance du 13 juin 1955.

(1) L.-A. Sackmann, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 220.

(2) L.-A. Sackmann, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 328 et précédentes.

lyser aussi finement qu'on le désire l'allure intime du phénomène de la Transition.

Les variations de la portée du jet sont suivies au travers d'une fente horizontale fixe qui découpe dans ce dernier une tranche de faible épaisseur. Dans les régimes extrêmes, laminaire pur et turbulent pur, on obtient

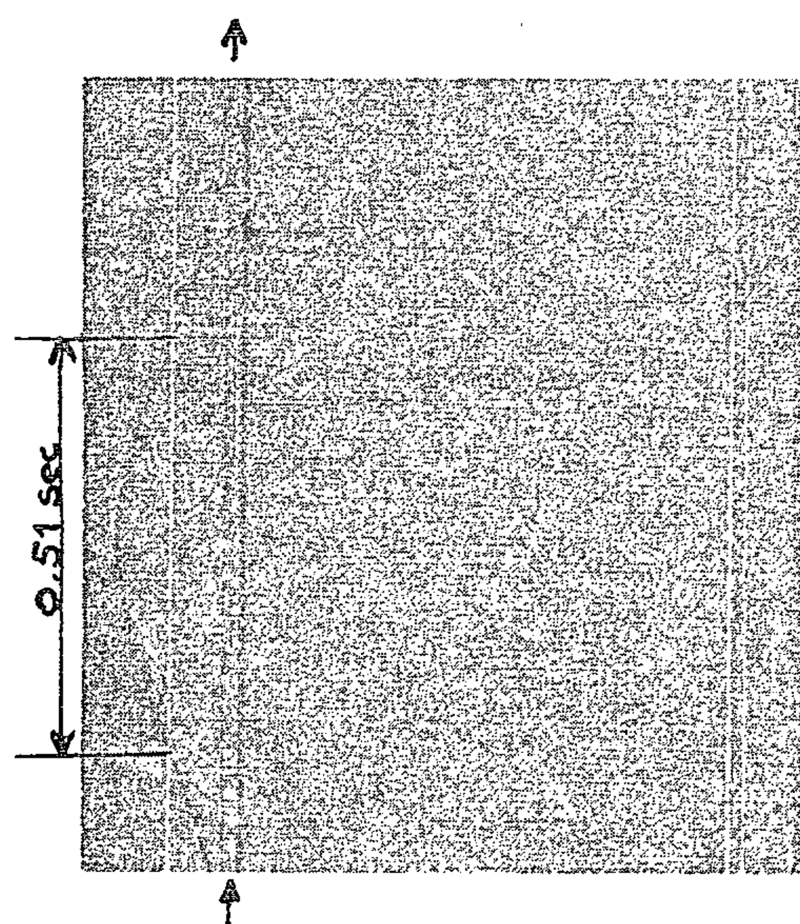


Fig. 1. — Régime laminaire pur. ($\mathcal{R}$ = 459)

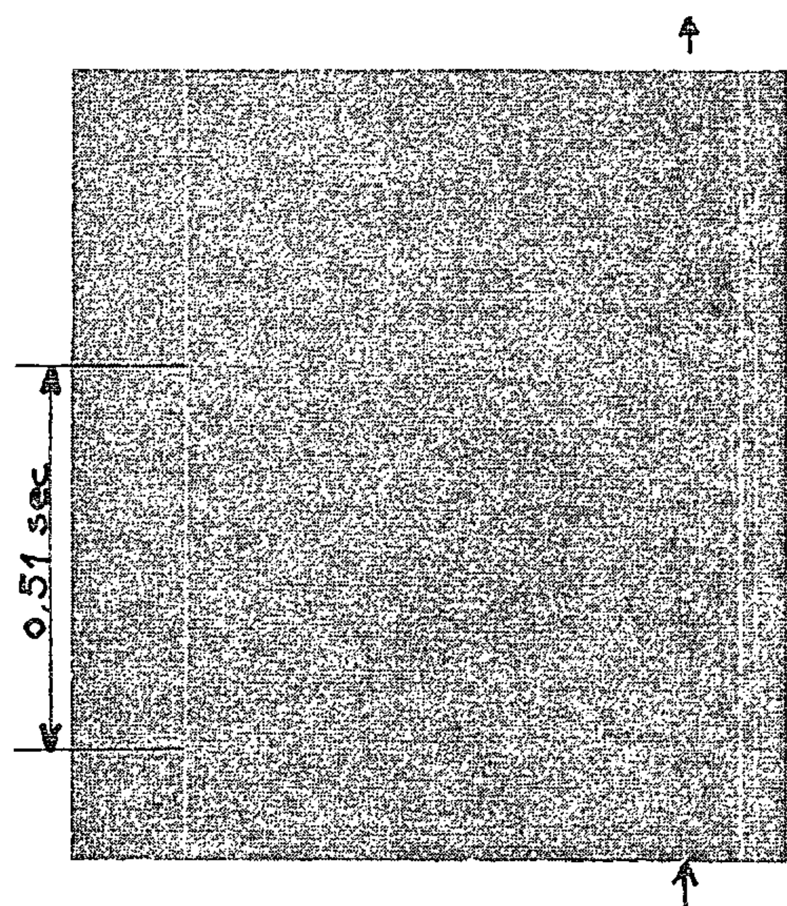


Fig. 2. — Régime turbulent pur. ($\mathcal{R}$ = 1389)

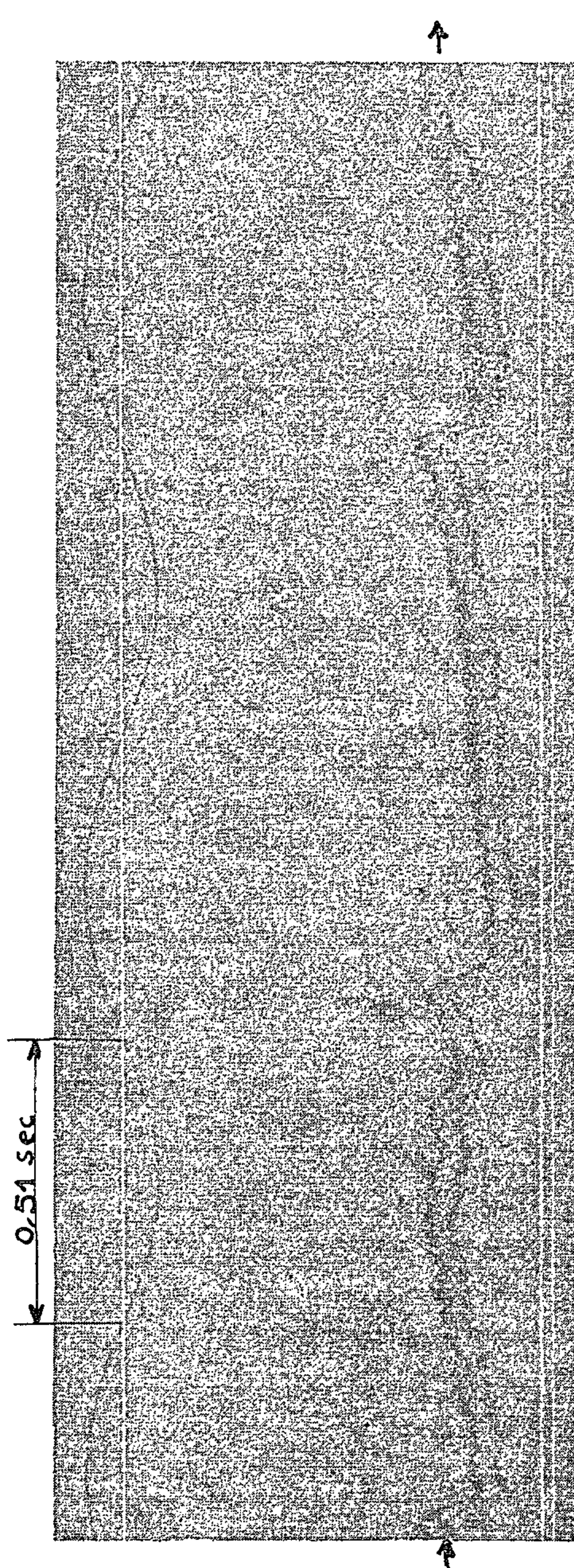


Fig. 3. — Régime transitoire. ($\mathcal{R}$ = 1201)

ainsi un trait parallèle à l'axe des temps en raison de la stabilité du jet dans ces domaines. Sur le même film est enregistré le temps au moyen des oscillations d'un pendule situé en arrière du plan de la fente d'observation, les oscillations du fil de suspension du pendule se traduisant sur le film par une sinusoïde. Deux petits trous de distance connue, ménagés dans le plan de la fente optique parallèlement à cette dernière et dans son voisinage immédiat, donnent l'échelle des longueurs dans le sens de la portée du jet; aux trous ainsi ménagés correspondent sur le film des traits parallèles à l'axe des temps.

D. *Résultats obtenus.* — La figure 1 montre une portion de film d'enregistrement en régime laminaire pur. Le nombre de Reynolds était dans ce cas de 459. La figure 2 montre un enregistrement en régime turbulent pur pour lequel le nombre de Reynolds était de 1389.

En régime transitoire on obtient un diagramme dont l'analyse permet de confirmer l'hypothèse du dédoublement sur les droites de Poiseuille et de Blasius. La figure 3 donne ainsi un exemple d'enregistrement en régime transitoire, pour lequel le nombre de Reynolds était de 1201. Les passages réciproques des régimes laminaire et turbulent ont des durées *finies* qui sont *dissymétriques*. La durée de passage dans le sens laminaire → turbulent est relativement longue tandis que la durée de passage turbulent → laminaire est relativement rapide. L'étude quantitative de cette dissymétrie de passage fera l'objet de prochaines publications.

RELATIVITÉ. — *Interprétation de la théorie de Y. Thiry dans une métrique conforme.* Note de Mme **Françoise Hennequin**, présentée par M. Joseph Pérès.

Les résultats d'une théorie d'approximation conduisent à une interprétation physique nouvelle de la théorie de Thiry.

1. Le cadre de la théorie de Y. Thiry (1) est une variété à cinq dimensions de métrique $d\sigma^2 = \gamma_{\alpha\beta}\, dx^\alpha\, dx^\beta (\alpha, \beta = 0, 1, 2, 3, 4)$ admettant un groupe d'isométries globales à un paramètre dont les trajectoires sont orientées $d\sigma^2 < 0\, (\gamma_{00} = -\xi)^2$. Les trajectoires des particules chargées dans V_5 sont alors des géodésiques pour lesquelles

$$\gamma_{00}\frac{dx^0}{d\sigma} + \gamma_{0i}\frac{dx^i}{d\sigma} = \text{const.}$$

Soit V_4 la variété-quotient de V_5 par la relation d'équivalence définie par le

(1) *Thèse*, Paris, 1950.

groupe d'isométries, douée de la métrique :

$$ds^2 = g_{ij}\,dx^i\,dx^j \quad (i, j = 1, 2, 3, 4) \qquad \text{avec} \quad g_{ij} = \gamma_{ij} - \frac{\gamma_{i0}\gamma_{j0}}{\gamma_{00}}.$$

Si l'on considère les géodésiques le long desquelles $d\sigma^2$ est négatif (qui correspondent au cas de l'électron) pour lesquelles

$$\gamma_{00}\,dx^0 + \gamma_{0i}\,dx^i = i\alpha\,d\sigma \qquad (\alpha \text{ constante réelle}).$$

elles sont extrémales de $\sqrt{\alpha^2/\xi^2 - 1}\,ds + \alpha\beta\varphi$, où φ désigne la forme potentiel-vecteur; on a posé $\gamma_{0i} = \beta\varphi_i\gamma_{00}$.

2. Ce résultat avait conduit à interpréter V_4 comme espace-temps de la relativité générale. Une théorie d'approximation analogue à celle qui a été faite en relativité générale (²) nous donne comme valeurs approchées des potentiels :

$$g_{AB} = -\delta_A^B - \frac{2u}{c^2}\delta_A^B + \frac{2\alpha_{00}}{c^2}\delta_A^B + O\left(\frac{1}{c^4}\right)$$

$$g_{44} = c^2 - 2u - 2\alpha_{00} + O\left(\frac{1}{c^2}\right)$$

[A, B = 1, 2, 3; $\alpha_{00} = (u/3) + (Q/6)$; u = potentiel newtonien; $\Delta Q = 4\pi(\mu^2/\rho)$].

La présence de termes en potentiel newtonien dans α_{00} ne donne pas dans le cas des particules non chargées les résultats de la relativité générale. On peut cependant trouver une métrique conforme dans laquelle ces potentiels se réduisent à ceux de la relativité générale : il suffit de considérer la métrique $ds^{*2} = g^*_{ij}\,dx^i\,dx_j$, $g^*_{ij} = \xi g_{ij}$.

Alors

$$g^*_{AB} = -\delta_A^B - \frac{2u}{c^2}\delta_A^B + O\left(\frac{1}{c^4}\right),$$

$$g^*_{44} = c^2 - 2u + O\left(\frac{1}{c^2}\right).$$

Les trajectoires des particules chargées seront dans V^*_4 extrémales de

$$\sqrt{\frac{\alpha^2}{\xi^2} - 1}\,\frac{ds^*}{\sqrt{\xi}} + \alpha\beta\varphi.$$

3. Les équations du champ dans le cas intérieur sont $S_{\alpha\beta} = \Theta_{\alpha\beta}$, où $S_{\alpha\beta}$ est le tenseur d'Einstein de V_5.

$\Theta_{\alpha\beta}$ est un tenseur généralisant le tenseur d'impulsion-énergie que nous prendrons égal à $r v_\alpha v_\beta$; v_α est un vecteur de carré -1 et r une quantité positive.

Ces équations ont été traduites par Y. Thiry dans un repère orthonormé de V_4. Si l'on considère V^*_4 comme variété d'interprétation de l'espace-temps,

(²) F. Hennequin, *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 1464.

on peut écrire les 14 premières équations sous la forme

$$S^*_{ij} - \frac{3}{2}\frac{\partial_i \xi}{\xi}\frac{\partial_j \xi}{\xi} + \frac{3}{4} g_{ij} g^{pq} \frac{\partial_p \xi}{\xi}\frac{\partial_q \xi}{\xi} = \frac{\beta^2}{2}\xi^3 \tau^*_{ij} + r\left(\frac{\alpha^2}{\xi^2} - 1\right)\frac{1}{\xi} u^*_i u^*_j$$

$$\frac{\beta}{2\xi}\overset{*}{\nabla}_j(\xi^3 F^{*j}{}_i) = r\frac{\alpha}{\xi}\sqrt{\frac{\alpha^2}{\xi^2} - 1}\,\frac{u^{*i}}{\sqrt{\xi}};$$

S^*_{ij} désigne le tenseur d'Einstein de la variété conforme et u^*_i un vecteur unitaire de V^*_4.

En admettant que le vide a pour pouvoir diélectrique ξ^3 (3), on voit que l'on peut prendre un facteur de gravitation constant

$$\frac{\chi}{4\pi c^2} = \frac{\beta^2}{2}$$

et que

$$r = \frac{\chi \rho \xi}{\frac{\alpha^2}{\xi^2} - 1}, \qquad r = \frac{4\pi\beta}{2\alpha}\frac{\sqrt{\xi}}{\sqrt{\frac{\alpha^2}{\xi^2} - 1}}\mu.$$

On en tire

$$\frac{\mu}{\rho c^2} = \frac{\alpha\beta\sqrt{\xi}}{\sqrt{\frac{\alpha^2}{\xi^2} - 1}}$$

cette dernière formule étant en accord avec celle donnant les extrémales dans V^*_4.

Le choix de V^*_4 comme variété d'interprétation de l'espace-temps assure de plus la projection des familles de variétés isothermes de V_5 sur les familles de variétés isothermes de V^*_4.

RELATIVITÉ. — *Théorie unitaire à six dimensions. Interprétation pour le champ mésonique-électromagnétique*. Note de Mlle **Josette Renaudie**, présentée par M. Joseph Pérès.

Dans V_6 riemannienne les équations du champ mésonique vectoriel-électromagnétique s'écrivent $R_{\alpha\beta} - (1/2)\gamma_{\alpha\beta}R = (\mu^2/2)Q_{\alpha\beta}$ où $Q_{\alpha\beta}$ est défini en fonction de deux 6-vecteurs mésoniques-électromagnétiques. Le problème de Cauchy relatif à ces équations admet une solution au moins, dans le cas de données sur une hypersurface non singulière.

Le champ électromagnétique-gravitationnel peut être interprété dans une variété riemannienne V_5. De même il sera possible de choisir une variété riemannienne V_6 telle qu'elle représente le champ mésonique-électromagnétique. Les équations définissant la structure de V_6 devront représenter

(3) A. Lichnerowicz, *Théories relativistes de la gravitation et de l'électro-magnétisme* Paris, 1955, p. 201.

d'une manière approchée les équations classiques du champ mésonique-électromagnétique et faire apparaître un tenseur d'impulsion énergie pour le champ total généralisant le tenseur de champ classique.

Les notations sont celles de ma Note ([1]) mais $\vec{\xi}$ et $\vec{\eta}$ sont deux vecteurs de Killing orientés dans l'espace, V_6 est donc hyperbolique normale, l'indice 2 ayant le caractère temporel. Il s'en suit des changements de signe immédiats pour les coefficients de $S_{\alpha\beta}$ ([2]) qui contiennent l'indice 1.

Dans une variété W_4 rapportée aux coordonnées x^1, x^2, x^3, $x^4 = -ct$ le champ mésonique vectoriel en présence d'un champ électromagnétique est défini par

$f_{IJ} = (1/\sqrt{2})(\overset{1}{f}_{IJ} + i\overset{2}{f}_{IJ})$, tenseur d'interaction ;
F_{IJ}, tenseur champ électromagnétique ;
Φ_I, $\psi_I = (1/\sqrt{2})(\overset{1}{\psi}_I + i\overset{2}{\psi}_I)$, resp. potentiels vecteurs électromagnétique et mésonique ;
$\overset{1}{f}$, $\overset{2}{f}$, Φ, $\overset{1}{\psi}$ et $\overset{2}{\psi}$ sont des tenseurs réels dans W_4.

Équations et tenseur d'impulsion-énergie dans V_4. — Avec les notations précédentes et d'après ([3]) on obtient le tenseur d'impulsion-énergie T_{IJ}, les équations du champ et les conditions d'invariance de Lorentz. On les écrit sous forme tensorielle dans l'espace temps V_4 et on tient compte du champ de gravitation en remplaçant les dérivées partielles par les dérivations covariantes par rapport au tenseur de gravitation h_{IJ}. On a ainsi

$$T_{IJ} = -(\overset{1}{f}_I{}^K\overset{1}{f}_{JK} - \overset{2}{f}_I{}^K\overset{2}{f}_{JK}) - \mu^2(\overset{1}{\Psi}_I\overset{1}{\Psi}_J + \overset{2}{\Psi}_I\overset{2}{\Psi}_J) - h_{IJ}\left[\frac{1}{4}(\overset{1}{f}^{IJ}\overset{1}{f}_{IJ} + \overset{2}{f}^{IJ}\overset{2}{f}_{IJ}) + \mu^2(\overset{1}{\Psi}^I\overset{1}{\Psi}_I + \overset{2}{\Psi}^I\overset{2}{\Psi}_I)\right];$$

$$(1)\quad\left\{\begin{aligned} & -\mu^2\overset{1}{\Psi}_J + \overset{**}{\nabla}_I\overset{1}{f}_J{}^I + \frac{\varepsilon}{c}\Phi_I\overset{2}{f}_J{}^I = 0, \\ & -\mu^2\overset{2}{\Psi}_J + \overset{**}{\nabla}_I\overset{2}{f}_J{}^I - \frac{\varepsilon}{c}\Phi_I\overset{1}{f}_J{}^I = 0; \\ & \overset{**}{\nabla}_I\overset{1}{\Psi}^I + \frac{\varepsilon}{c}\Phi^I\overset{2}{\Psi}_I - \frac{\varepsilon}{2c\mu^2}F_I{}^J\overset{2}{f}^I{}_J = 0, \\ & \overset{**}{\nabla}_I\overset{2}{\Psi}^I - \frac{\varepsilon}{c}\Phi^I\overset{1}{\Psi}_I + \frac{\varepsilon}{2c\mu^2}F_I{}^J\overset{1}{f}^I{}_J = 0. \end{aligned}\right.$$

Équations dans V_6. — Pour nous rapprocher le plus possible des équations (1)

([1]) J. RENAUDIE, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 399.

([2]) De plus les deux premiers termes de S_{00}, S_{11} doivent être remplacés par :

$$S_{11} = \frac{3}{4}\eta^2F^2 + \frac{\xi^2}{4}H^2 + \ldots, \qquad S_{00} = \frac{3}{4}\xi^2H^2 + \frac{\eta^2}{4}F^2 + \ldots.$$

([3]) G. WENTZEL, *Quantum theory of fields*, Interscience Publishers London, 1949, p. 90.

nous poserons.

$$\overset{1}{f}_{IJ} = \xi H_{IJ}, \qquad \overset{2}{f}_{IJ} = \eta F_{IJ};$$
$$\Phi_I = \xi H_{I\underline{1}}, \qquad \overset{1}{\Psi}_I = \xi \varphi_I, \qquad \overset{2}{\Psi}_I = \eta \Psi_I.$$

Nous sommes ainsi conduits à choisir des équations du champ avec second membre

$$T_{\alpha\beta} = \frac{\mu^2}{2} Q_{\underline{\alpha}\underline{\beta}}, \qquad \text{où} \quad Q_{\underline{\alpha}\underline{\beta}} = \overset{1}{\Psi}_{\underline{\alpha}} \overset{1}{\Psi}_{\underline{\beta}} + \overset{2}{\Psi}_{\underline{\alpha}} \overset{2}{\Psi}_{\underline{\beta}},$$

$(\overset{1}{\Psi}_\alpha)$, $(\overset{2}{\Psi}_\alpha)$ sont des vecteurs définis dans V_6 par

$$\left(\overset{1}{\Psi}_{\underline{0}} = -1,\ \overset{1}{\Psi}_{\underline{1}} = 0,\ \overset{1}{\Psi}_{\underline{1}}\right) \qquad \text{et} \qquad \left(\overset{2}{\Psi}_{\underline{0}} = 0,\ \overset{2}{\Psi}_{\underline{1}} = -1,\ \overset{2}{\Psi}_{\underline{1}}\right),$$

$Q_{\alpha\beta}$ est tel que

$$\gamma_{\beta\alpha} = h_{\alpha\beta} - Q_{\alpha\beta} \qquad \text{et} \qquad \nabla^\alpha Q_{\alpha\beta} = 0.$$

En posant

$$P_{IJ} = A^I_{\underline{I}} A^J_{\underline{J}} Q_{\underline{IJ}}, \qquad P_{Is} = A^I_{\underline{I}} A^s_{\underline{s}} Q_{\underline{Is}}, \qquad P_{st} = Q_{\underline{st}},$$

les équations deviennent

$$S_{\alpha\beta} = \frac{\mu^2}{2} P_{\alpha\beta};$$

$S_{Is} = (\mu^2/2) P_{Is}$ représentent les équations du champ;
$S_{IJ} - (\mu^2/2) P_{IJ} = 0$ a pour premier membre le tenseur d'impulsion-énergie T_{IJ} de (3) auquel s'ajoutent des termes en $\partial_J \xi$, $\partial_J \eta$ et le terme électromagnétique $\Phi_I \Phi_J - (1/2) h_{IJ} \Phi^k \Phi_k$ qui nous conduit à prendre le lagrangien

$$L = -1/2 \Sigma \overset{*}{f}_{IJ} f_{IJ} - \mu^2 \Sigma \overset{*}{\Psi}_I \Psi_I - \Sigma \Phi_I \Phi_I$$

où les notations sont celles de ([3]); ★ désigne l'imaginaire conjugué. $\overset{*}{f}_{IJ} f_{IJ}$ est le terme d'interaction, $\Psi_I \overset{*}{\Psi}_I$ et $\Phi_I \Phi_I$ sont respectivement les termes champ méso-nique et champ électromagnétique pur.

Problème de Cauchy. — Les données de Cauchy sur une hypersurface S_3 de V_4 définie dans V_4 par $x^5 = 0$ sont les potentiels de gravitation h_{IJ}, $\overset{1}{\Psi}_I$, $\overset{2}{\Psi}_I$, φ_I, ξ, η et les dérivées premières d'indice 5 de ces quantités. Ces données étant indépendantes de x^4, x^0 peuvent être considérées comme données de Cauchy sur S_5 ($x^5 = 0$ dans V_6).

Soit $u, v = 0, 1, \ldots, 4$ on montre que les ∂_{55} des h_{uv}, $\overset{1}{\Psi}_u$, $\overset{2}{\Psi}_u$, φ_I, ξ, η sont calculables sur S_5 à l'aide de $S_{uv} = (\mu^2/2) P_{uv}$, les autres ∂_{55} restant arbitraires, si $\gamma_{55} \neq 0$.

Comme dans ([4]), $S_{\lambda 5} = (\mu^2/2) P_{\lambda 5}$ sont vérifiées en dehors de S_5 pourvu qu'elles le soient sur S_5. Pour de telles données, le problème de Cauchy admet donc au moins une solution.

([4]) A. Lichnerowicz, *Théories relativistes de la gravitation et de l'électromagnétisme*, Masson, 1954, p. 207.

MÉCANIQUE ONDULATOIRE. — *Sur la théorie quantique de la gravitation.* Note (*) de M. **Olivier Costa de Beauregard**, présentée par M. Louis de Broglie.

Application de la transformation d'interaction de Schwinger (1) à la théorie du graviton de Mme Tonnelat (2).

Un remarquable argument d'Einstein et de Bohr (3) montre la nécessité logique d'une synthèse entre la théorie des Quanta et la Relativité générale. Par ailleurs, il est difficile d'attribuer au hasard les succès formels de la théorie du « graviton » (2).

Soient donc une particule à spin, ou « spinion », et un graviton superquantifiés, obéissant aux équations minkowskiennes ($x_4 = ict$)

$$(\partial_\lambda \beta^\lambda + k_0)\psi = 0, \qquad \partial^\lambda_\lambda f^{\mu\nu} = 0, \tag{1}$$

$f^{\mu\nu} \equiv f^{\nu\mu}$ ayant la dimension physique *zéro*. χ désignant la constante de la gravitation d'Einstein, A et B deux constantes numériques, nous prendrons comme hamiltonien d'interaction au sens de Schwinger (1) $\left([\partial^\lambda] \equiv \overrightarrow{\partial^\lambda} - \overleftarrow{\partial^\lambda}\right)$,

$$\begin{aligned} \mathcal{H}(x) &= A\frac{ch}{2\pi}f^{\lambda\mu}\left\{\overline{\psi}[\partial_\lambda]\beta_\mu\psi - \frac{1}{2}\delta_{\lambda\mu}\overline{\psi}[\partial^\nu]\beta_\nu\psi\right\} \\ &\equiv A\frac{ch}{2\pi}f^{\lambda\mu}\left\{\overline{\psi}[\partial_\lambda]\beta_\mu\psi + k_0\,\delta_{\lambda\mu}\overline{\psi}\psi\right\}, \end{aligned} \tag{2}$$

et comme relations de non-commutation (4) sous la forme de Schwinger (1).

$$i\iiint[\beta^\lambda_{\alpha\beta}\psi_\beta(x'), \quad \psi_\gamma(x)]_\pm\, d\sigma'_\lambda = \delta_{\beta\gamma}, \qquad [\psi, \psi]_\pm = [\overline{\psi}, \overline{\psi}]_\pm = 0, \tag{3}$$

$$i\iiint[\partial^\lambda f^{\mu\nu}(x'), f^{\rho\sigma}(x)]_-\, d\sigma'_\lambda = B\frac{ch\chi}{2\pi}\delta_{\mu\nu,\rho\sigma}. \tag{4}$$

Passons en représentation de Heisenberg par un calcul semblable à celui de Schwinger (1). Pour le « spinion », avec la seconde forme de (2), A = − 1 et $f^{\cdot} \equiv \delta_{\lambda\mu}f^{\lambda\mu}$, il vient, quel que soit le spin (5),

$$\partial_\lambda\{(\delta^{\lambda\mu} + f^{\lambda\mu})\beta_\mu\psi\} - (\partial_\lambda f^{\lambda\mu})\beta_\mu\psi + k_0(1 + f^{\cdot})\psi = 0, \tag{5}$$

(*) Séance du 13 juin 1955.

(1) *Phys. Rev.*, 74, 1948, p. 1441-1450.

(2) *Ann. Phys.*, 17, 1942, p. 158-208 et 19, 1944, p. 396-445.

(3) A. Einstein, *Philosopher scientist*, U. S. A., 1949, p. 224-228.

(4) On peut démontrer l'équivalence intégrale entre nos (3) et les relations générales d'Umezawa, *Prog. Theor. Physics*, 9, 1953, p. 15-20.

(5) Le même avantage se retrouverait en électromagnétisme quantique. Rappelons que dès que le spin d'une particule chargée plongée dans un champ est supérieur à 1/2, des conditions sont imposées au système des valeurs initiales du ψ.

équation qui, jusqu'ici, s'entend au sens minkowskien. Mais, ayant pris la moyenne des f dans l'espace des n, supposons que $f^{\lambda\mu}$ soit le complément de $\delta^{\lambda\mu}$ à un $g^{\lambda\mu}$ riemannien, et qu'on soit en coordonnées isothermes à l'approximation quasi minkowskienne. Une divergence riemannienne peut alors s'écrire

$$(6)\qquad \Delta_\lambda v^\lambda \simeq \partial_\lambda v^\lambda - \frac{1}{2}(\partial_\lambda f^{\cdot}_{\cdot})\, v^\lambda \simeq \partial_\lambda v^\lambda + (\partial^\lambda f_{\lambda\mu})\, v^\mu \simeq \partial_\lambda v^\lambda - (\partial_\lambda f^{\lambda\mu})\, v_\mu\,;$$

posant donc

$$(7)\qquad \varphi = (1 + f^{\cdot})\,\psi, \qquad \alpha_\mu = \frac{\beta_\mu}{1 + f^{\cdot}},$$

(5) se récrit suivant :

$$(8)\qquad \Delta_\lambda(\alpha^\lambda \varphi) + k_0 \varphi = 0.$$

Pour le graviton, un calcul semblable à celui de Schwinger [1] donne, en représentation de Heisenberg, avec $B = 1$ et $T^{\lambda\mu}$ désignant la moyenne sur les n du tenseur symétrisé de Tetrode du « spinion »,

$$(9)\qquad \partial^\lambda_\lambda f^{\mu\nu} = -2\chi\left(T^{\mu\nu} - \frac{1}{2} T^\lambda_\lambda \delta^{\mu\nu}\right).$$

Les équations minkowskiennes (1) et (2), complétées par l'équation d'évolution de Schwinger [1] de la fonction de répartition, résument la théorie quantique de la gravitation. Les (8) et (9), impliquant une fonction de répartition invariable et des moyennes sur les n du champ respectivement extérieur, résument la théorie macroscopique de la gravitation, en coordonnées isothermes et à l'approximation quasi minkowskienne.

Le prochain programme de la théorie consiste évidemment à s'affranchir des deux dernières restrictions. Alors, le problème d'une « géométrisation » universelle des champs ψ se poserait avec acuité, car, dans (8) comme dans (9), c'est le champ du « graviton » seul qui est interprété géométriquement.

Les équations d'onde de la théorie définitive devraient être linéaires en représentation d'interaction, ou tout au moins linéarisables par une substitution sur les x, tandis qu'elles seraient essentiellement non-linéaires en représentation de Heisenberg.

PHYSIQUE GÉNÉRALE. — *Notion de fréquence de présence d'une grandeur mesurable* G. Note de MM. **Paul Renaud**, **Maurice Joly** et **Dikran G. Dervichian**, présentée par M. Louis de Broglie.

On considère les paramètres a_i exprimant les relations entre une grandeur G et l'appareil de mesure. Il existe un domaine D de ces paramètres où la mesure ne varie pas. La grandeur de D définit la fréquence de présence de G et permet d'en évaluer l'existence expérimentale. On étend aux cas des phénomènes. On compare les fréquences de présence des phénomènes élémentaires et des phénomènes quelconques.

Dans une Note précédente (¹), nous avons montré que l'existence d'une grandeur expérimentale G exige la présence d'un voisinage organisé de telle sorte que G soit stationnaire. Sur le schéma représentant l'ensemble de ses voisins, on peut alors remplacer G par des voisins relativement lointains sans que la mesure varie (dans les limites de la précision adoptée).

Au concept de grandeur mesurable G, nous associerons deux notions distinctes. L'une correspond à l'organisation G_p du système matériel qui permet une mesure fidèle. L'autre correspond à l'ensemble des diverses valeurs G_m^i que l'on obtient en mesurant G et qui se groupent autour de la valeur G_m dite mesure de G.

La corrélation entre G_p et G_m est établie par l'opération de mesure qui comporte obligatoirement une certaine marge d'adaptation. Cette marge doit être assez grande pour que tout opérateur effectuant l'opération de mesure puisse atteindre à coup sûr l'intérieur du domaine défini par cette latitude.

Cette correspondance entre l'organisation G_p et l'ensemble G_m^i s'établit comme une correspondance de causes à effets; G_p est une cause physique qui, associée à une opération de mesure donne comme effets G_m^1, G_m^2, G_m^3 convergents autour de G_m. Par contre, pour celles des grandeurs schématiques qui ne sont pas stationnaires et qui sont les plus nombreuses, l'opération de mesure conduit à une divergence des G_m^i.

Au cours de l'opération de mesure, l'appareil de mesure A est relié à l'organisation G_p par de nombreux paramètres annexes d'orientation, de contact, etc., soient $a_1, a_2, \ldots, a_n$. Leur marge d'adaptation peut être évaluée en considérant ces paramètres accessoires comme des grandeurs schématiques. Elle est d'autant plus grande que la mesure est mieux définie. Pour préciser ce point, considérons, dans l'espace des a_i, le domaine D dans lequel ces paramètres peuvent évoluer, sans modifier, dans le cadre de la précision adoptée, la valeur G_m obtenue. Ce domaine D est fonction de l'organisation G_p d'une part et de l'appareil A lui-même. Il est d'autant plus grand que ceux-ci sont mieux définis, mieux conçus, mieux construits.

Par définition, on appellera fréquence de présence de la grandeur G un nombre proportionnel au volume du domaine D. Soient D_1 et D_2 les volumes évalués dans les deux cas, relatifs l'un D_1 à une grandeur mesurable et l'autre D_2 à une grandeur schématique-type, relevant de la même opération de mesure. D_2 est évidemment du même ordre de grandeur que la précision adoptée, puisqu'une grandeur schématique quelconque n'est pas stationnaire.

Le rapport $f = D_1/D_2$ exprime la fréquence de présence de G, si l'on prend D_2 pour unité. Son ordre de grandeur seul a un sens, puisque les paramètres qui définissent D, sont des grandeurs schématiques qui ne peuvent être

(¹) *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 1389.

mesurées avec précision. Mais cet ordre de grandeur varie dans de très grandes proportions.

Pour rendre cette notion intuitive, considérons le cas d'un solide de longueur $2d$ formé par un cylindre de révolution de diamètre d et de longueur d, terminé par deux demi-sphères. Nous déterminerons la marge d'adaptation, c'est-à-dire la longueur 2σ de la portion de méridienne de ce solide sur laquelle il est permis de déplacer les surfaces planes du pied à coulisse pour mesurer la longueur $2d$ à 10^{-2} mm près. Si $2d = 10$ cm, le calcul donne $2\sigma = 1,4$ mm.

Comparons cette opération de mesure à celle d'une grandeur schématique de longueur voisine, avec la même approximation. Le domaine linéaire h à l'intérieur duquel chaque bec du pied à coulisse devra être maintenu, pour obtenir la même précision, est défini par $2\varepsilon = 10^{-2}$ mm. Nous adopterons $D_1 = 2\sigma = 1,4$ mm, $D_2 = \varepsilon = 1/2\ 10^{-2}$ mm, ce qui donne $f = 2,8.10^2 \simeq 3.10^2$.

En utilisant une représentation plus proche de la réalité, D_1 et D_2 sont des domaines d'un espace à plusieurs dimensions et le rapport f est, en général, d'un ordre de grandeur beaucoup plus grand, surtout si l'on tient compte de la marge d'adaptation de l'appareil (possibilités de translation grandes pour les plans du pied à coulisse et petites pour les becs par exemple).

Si l'on postule que l'existence expérimentale d'une grandeur G est définie par la possibilité de déterminer G_m unique, avec une précision donnée, la fréquence de présence de G représente alors une évaluation de son existence expérimentale pour cette précision.

Lorsqu'on a affaire à une grandeur stationnaire les contacts de G_p et de l'appareil A présentent une symétrie supérieure à celles des contacts en des points voisins différents. Il en résulte que les grandeurs mesurables, présentes dans un système physique expérimental, sont en nombre restreint tandis que les grandeurs schématiques sont en nombre infini. On peut représenter la distribution de la fréquence des grandeurs mesurables d'un système physique par un spectre qui donne la fréquence en fonction de la grandeur. Le nombre des grandeurs mesurables d'un système est d'autant plus petit et leur fréquence de présence d'autant plus grande que la symétrie du système est plus élevée. On le montre en étudiant les déformations d'un système primitivement symétrique.

Par extension, si un phénomène est défini par un ensemble de grandeurs G_1, G_2, ..., G_n dont les fréquences de présence sont $f_1, f_2, \ldots, f_n$ la fréquence de présence F de ce phénomène pourra être définie par le produit $F = f_1 f_2 \ldots f_n$. Si les symétries des contacts sont diminuées au cours d'un accroissement de complexité du système, les nouveaux f' sont plus nombreux et plus petits que les f précédents. Dans les cas où cette diminution est assez rapide

$$F' = f'_1, f'_2 \ldots f'_n \ll F.$$

Une étude expérimentale, qui a trait à des phénomènes élémentaires à haute symétrie de ce type, apparaît ainsi comme plus reproductible que l'étude expé-

rimentale de phénomènes plus complexes. Dans ces cas l'usage des éléments physiques à haute symétrie et à peu de paramètres ne se justifie pas seulement par la commodité intellectuelle de leur emploi. Il se justifie également par leurs propriétés de reproductibilité expérimentale.

ÉLECTRICITÉ. — *Application d'une méthode utilisant des cylindres coaxiaux à une nouvelle mesure de mobilité des ions gazeux unipolaires.* Note (*) de M. **Robert Cochet**, présentée par M. Eugène Darmois.

L'étude théorique des champs ionisés unipolaires dans les gaz nécessite la connaissance de la mobilité des ions gazeux en mouvement dans de tels champs. Dans ce but seul, nous avons réalisé un dispositif de mesure basé sur la connaissance du champ ionisé cylindrique et qui en outre s'affranchit des mesures de potentiel d'espace.

Dans une Note précédente ([1]), nous exposons les causes d'erreur provenant de l'application de la relation tension-courant (2) à la mesure de la mobilité des ions gazeux entre cylindres coaxiaux, ainsi que les incertitudes qui résultent de l'utilisation de la sonde incandescente. Une grille concentrique de rayon extérieur r_0 disposée entre le fil ionisant et le cylindre extérieur de rayon R permet d'étudier le comportement des ions gazeux dans l'espace compris entre r_0 et R, c'est-à-dire en dehors de la couronne et de la zone où existe encore une quantité non négligeable d'électrons libres lorsqu'il s'agit d'ions négatifs. Cette grille est maintenue à un potentiel intermédiaire entre le potentiel du fil ionisant et le potentiel du cylindre (R).

La relation classique

$$(1)\qquad E=\left(\frac{2i}{k}-\frac{C^2}{r^2}\right)^{\frac{1}{2}},$$

où i désigne le courant d'ionisation par unité de longueur du condensateur cylindrique, k la mobilité des ions et C une constante d'intégration, donne alors sans restriction le champ électrique E en un point M_r du champ cylindrique ionisé entre r_0 et R.

En outre, si le flux d'ions émis par le fil ionisant est important et si la tension V appliquée entre la grille et le cylindre (R) est suffisamment petite, les ions s'accumulent au voisinage de la grille dans la région extérieure, et le champ ionisé E_0 s'annule dans cette couche cylindrique de rayon r_0. Cette hypothèse permet de déterminer la constante C à partir de la relation (1) qui par intégration entre r_0 et R donne la tension V en fonction de i et k.

Cette relation s'écrit

$$(2)\qquad V=\left|(R^2-r_0^2)^{\frac{1}{2}}-r_0\arccos\frac{r_0}{R}\right|\left(\frac{2i}{k}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

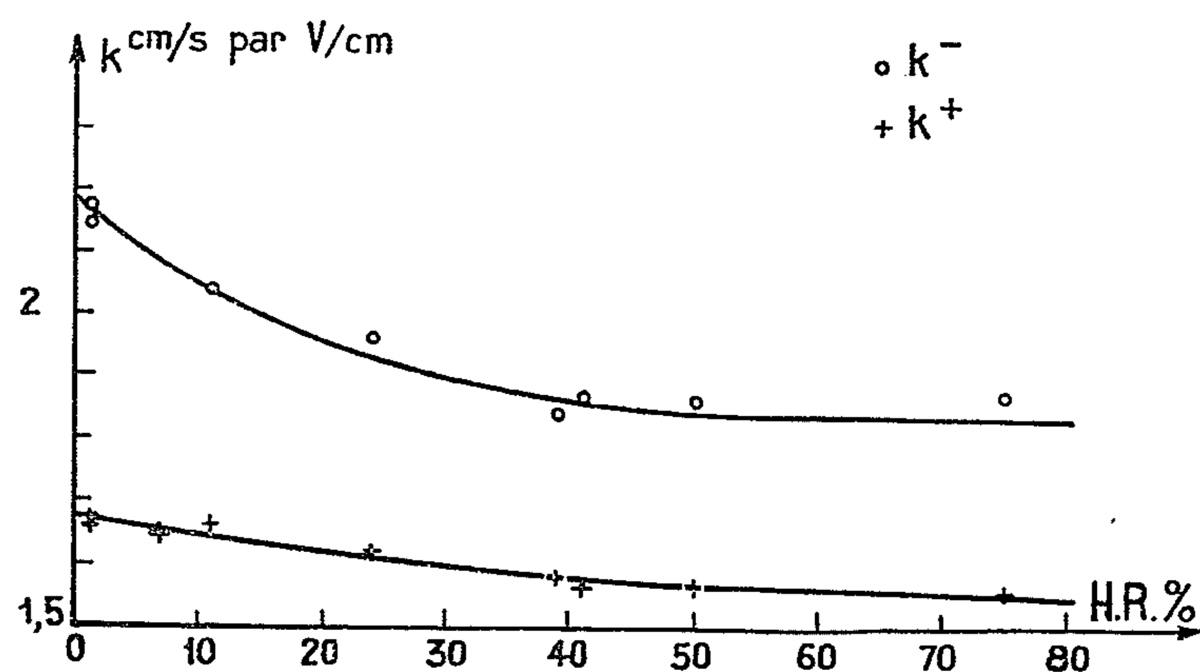
(*) Séance du 23 mai 1955.

([1]) R. Cochet et R. Reffay, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 1516.

L'expression entre crochets ne dépend que des dimensions de l'appareil : c'est une constante, et la relation simple qui permet de calculer k peut se mettre sous la forme

$$k = A\frac{i}{V^2}. \tag{3}$$

La discussion mathématique montre que i n'est proportionnel à V^2 que si $E_0 = 0$ pour $r = r_0$. Et les courbes expérimentales $i = f(V^2)$ sont pratiquement des droites passant par l'origine.



Nous avons également mesuré les potentiels compris entre r_0 et R avec une petite sonde dont l'extrémité est constituée par une boucle allongée de platine iridié de 4/10ᵉ de millimètre présentant divers avantages sur la sonde déjà décrite ([1]). Les potentiels mesurés sont en bon accord avec les potentiels calculés en supposant le champ nul à la surface extérieure de la grille.

Le dispositif décrit nous a permis de mesurer la mobilité des ions positifs et négatifs dans l'air atmosphérique en fonction de l'humidité relative à une température voisine de 20° C et une pression voisine de 760 mm Hg. L'âge de ces ions est de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-2} s.

En outre, nous avons pris certaines précautions afin d'éviter une concentration importante en ozone : des traces d'ozone de l'ordre de 20 millionièmes diminuent la mobilité des ions négatifs dans l'air sec de 7 à 8 %.

Signalons dès maintenant que nous entreprendrons avec ce dispositif l'étude de l'influence de la pression, de la température et éventuellement d'impuretés telles que CO et NH_3 sur la mobilité.

Les valeurs de mobilités représentées sur la figure sont du même ordre de grandeur que celles admises récemment et elles vérifient le fonctionnement de la sonde incandescente dans les champs ionisés ([1]).

MAGNÉTISME. — *Étude paramagnétique des ferrites de terres rares.* Note (*) de M. **René Benoit**, transmise par M. Louis Néel.

H. Forestier et G. Guiot-Guillain ont découvert récemment ([1]) une nouvelle série de ferrites, les ferrites de terres rares, dont les propriétés magnétiques extrêmement remarquables ont déjà fait l'objet, au-dessous du point de Curie, d'études expérimentales approfondies ([2]). Il nous a paru intéressant d'étudier la susceptibilité de quelques-uns de ces ferrites dans le domaine paramagnétique.

A. *Ferrite de lanthane* (Fe_2O_3, La_2O_3). — Au-dessus du point de Curie situé à 460°C, les susceptibilités moléculaires χ_m varient peu avec la température. La courbe ($1/\chi_m$, T), d'allure hyperbolique, possède une asymptote correspondant à un point de Curie paramagnétique $\Theta_p = -3000$°K et une constante de Curie $C_m = 15$. Il faut rapprocher ce résultat de celui d'Endo ([3]) qui a obtenu pour $Fe_2O_3\alpha$ la valeur $C'_m = 13,6$. Nous donnons ci-dessous les valeurs expérimentales de $1/\chi_m$, dans l'ordre où elles ont été obtenues, afin de mettre en évidence une légère hystérèse thermique :

T (°C).....	17	193	305	445	568	700	816	938	877
$\frac{1}{\chi_m}$..........	100	106	241	262	272	283	279	216·	44
T (°C).....	506	397	17	468	457	455	490	532	595
$\frac{1}{\chi_m}$..........	216	44	25	206	160	74	215	240	255

B. *Ferrites de gadolinium, de dysprosium et d'erbium.* — L'inverse $1/\chi_m$ de la susceptibilité moléculaire de ces trois ferrites est représenté par la figure 1. Ces ferrites obéissent approximativement à la loi de Curie-Weiss entre 400° et 900°C. Les valeurs correspondantes des constantes de Curie moléculaires C_m, rapportées à Fe_2O_3, M_2O_3, du point de Curie Θ et de la constante de Curie théorique C'_m des deux ions M^{+++} présents sont données dans le tableau suivant :

Élément.................	Gd.	Dy.	Er.
C_m..................	22,3	30,2	24,1
C'_m..................	15,8	28,4	23,0
en °K...............	−160	−3	−70

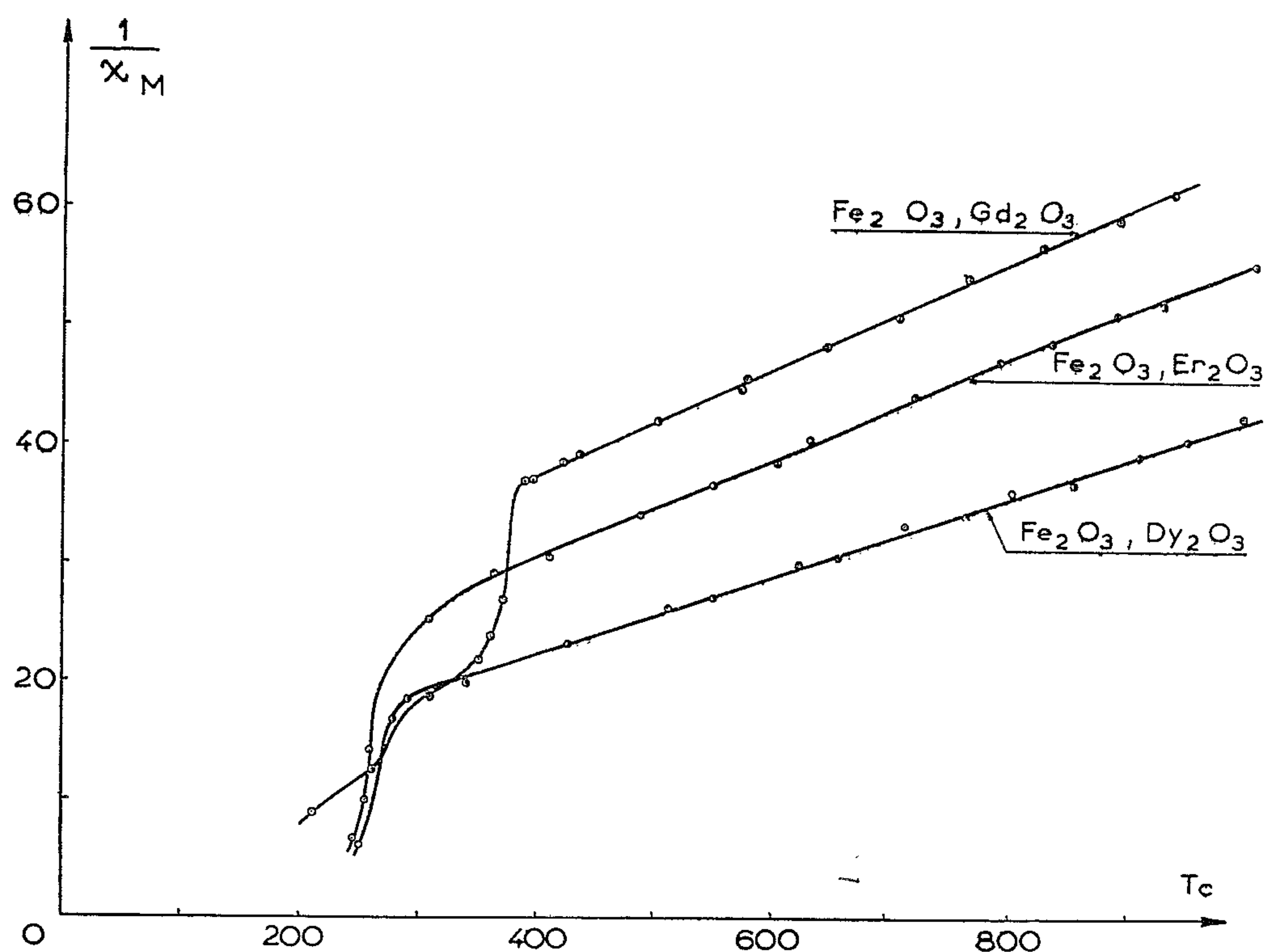
(*) Séance du 13 juin 1955.

([1]) *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1844; 232, 1951, p. 1832; 235, 1952, p. 48 et 237, 1953, p. 1554.

([2]) R. Pauthenet et P. Blum, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 33; G. Guiot-Guillain, R. Pauthenet et H. Forestier, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 155.

([3]) Endo, *Sc. Rep. Tohoku Imp. Univ.*, 25, 1937, p. 879.

L'examen de ces valeurs montre que tout se passe comme si un léger paramagnétisme, variant moins vite que $1/T$ avec la température, était superposé au paramagnétisme fondamental des ions de terres rares. Ce paramagnétisme



parasite provient évidemment des ions ferriques et l'on peut en rendre compte au moyen de la théorie proposée par L. Néel (4). Cependant la constante de Curie qu'on est alors amené à attribuer aux ions ferriques est inférieure à la valeur théorique.

MAGNÉTOSTATIQUE. — *Sur la possibilité de définir un potentiel scalaire magnétique à l'intérieur des courants et son application au calcul des lentilles électroniques magnétiques.* Note (*) de M. **Émile Durand**, présentée par M. Gaston Dupouy.

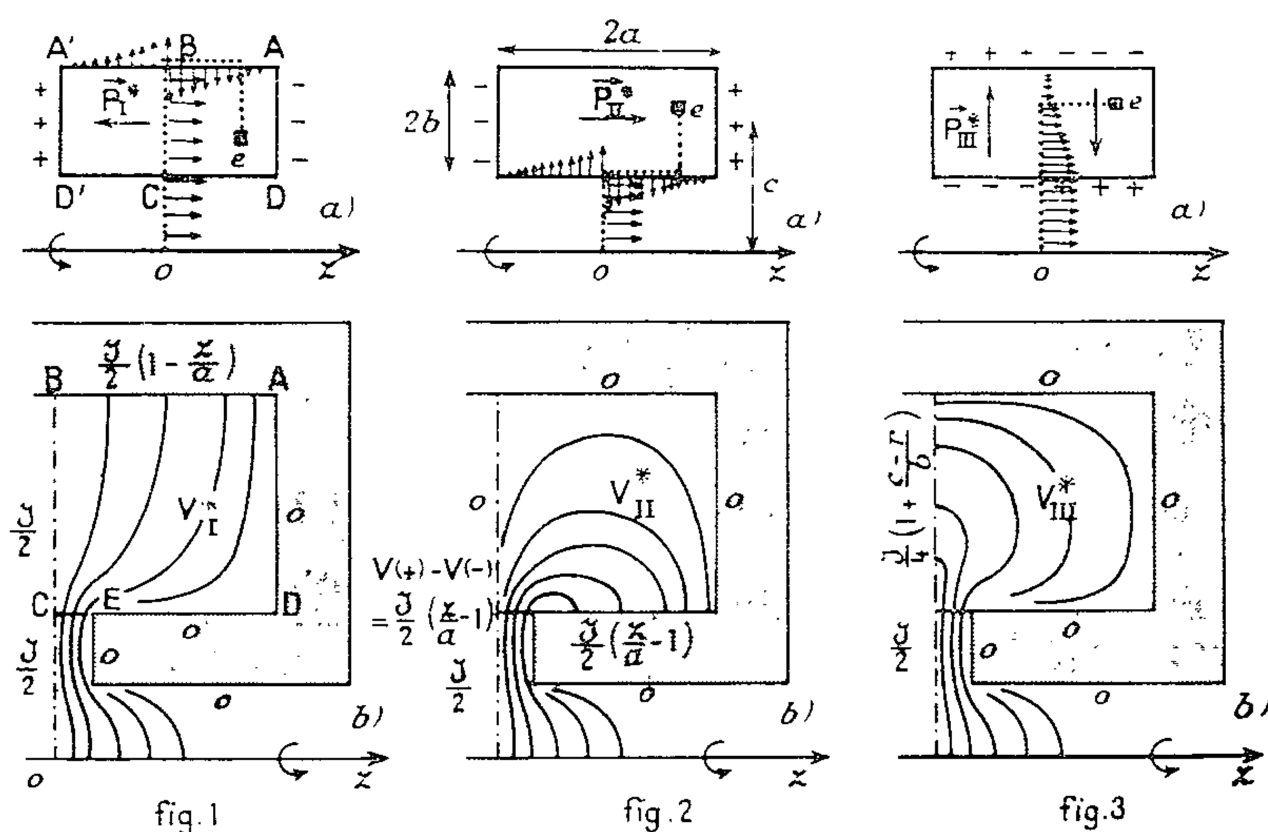
Le système magnétique associé au courant linéaire est le feuillet magnétique qui s'appuie sur son contour. Au courant correspond le potentiel-vecteur $\vec{A}$ qui définit l'induction $\vec{B}$ par $\vec{B} = \overrightarrow{\text{rot}}\,\vec{A}$ et au feuillet correspond le potentiel scalaire

(4) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 8.

(*) Séance du 6 juin 1955.

magnétique V^* qui définit le champ magnétique $\vec{E}^*$ par $\vec{E}^* = -\overrightarrow{\text{grad}}\, V^*$. On sait que l'on a $\vec{B} = \mu_0 \vec{E}^* + \vec{P}^*$, en désignant par $\vec{P}^*$ la densité volumique de polarisation magnétique du feuillet qui est une fonction singulière partout nulle, sauf sur le feuillet où elle est infinie ([1]).

Considérons maintenant un solénoïde épais de section AA′ DD′ (*fig.* 1 *a* ou 2 *a*) dont la longueur et la largeur sont respectivement $2a$ et $2b$; le centre de la section est à une distance c de l'axe de révolution Oz. A chaque élément circulaire « e » de courant on peut associer un feuillet élémentaire qui s'appuie sur



son contour. En faisant la somme de tous ces feuillets élementaires on obtiendra le système magnétique associé au solénoïde. Mais le feuillet qui s'appuie sur le courant élémentaire « e » peut être choisi d'une infinité de manières et l'on peut encore superposer arbitrairement les feuillets élémentaires, si bien qu'il est possible d'obtenir une infinité de systèmes magnétiques équivalents au solénoïde.

Sur les figures 1 *a*, 2 *a* et 3 *a*, on a représenté en pointillés la méridienne de quelques types de feuillets associés à l'élément e. Dans 1 *a*, on associe ensuite tous les éléments ayant une même valeur de z; on a alors un feuillet de densité variable à l'intérieur du solénoïde, un feuillet constant le long de la partie supérieure et le long de BO; on associe enfin tous les systèmes élémentaires analogues correspondant aux diverses valeurs de z. En définitive on a un milieu polarisé de densité $\vec{P}^*$ à l'intérieur du solénoïde, un feuillet dont la densité varie linéairement le long de AA′ et un feuillet constant le long de BO. On peut ensuite remplacer la polarisation volumique $\vec{P}^*$ par les masses magnétiques équiva-

([1]) E. Durand, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1394.

lentes ; comme $\rho^\star = -\,\mathrm{div}\vec{P}^\star = 0$ elles sont, dans ce cas, purement superficielles et situées entre AD et A′D′.

Dans les figures $2a$ et $3a$ on a représenté les systèmes obtenus avec des formes différentes du feuillet élémentaire en pointillés. Il y a toujours des feuillets de densités constantes ou variables représentés par des flèches et une polarisation volumique $\vec{P}^\star$ que l'on peut remplacer par des masses magnétiques distribuées dans le volume et sur la surface du solénoïde. Avec le système de la formule $3a$, on a $\mathrm{div}P^\star$ qui est différent de zéro et il y a aussi des masses magnétiques dans le volume.

Avec des coordonnées polaires r, z, les densités $\vec{P}^\star$ correspondant aux trois figures $1a$, $2a$ et $3a$ ont respectivement pour expression

$$(P^\star_z)_{\mathrm{I}} = \frac{\mu_0 \mathcal{J}}{4ab}(c - b - r), \qquad (P^\star_r)_{\mathrm{III}} = \frac{\mu_0 \mathcal{J}}{4ab}(z \mp a),$$

$$(P^\star_z)_{\mathrm{II}} = \frac{\mu_0 \mathcal{J}}{4ab}(c + b - r), \qquad \begin{cases} (-) & \text{si} \quad z > 0, \\ (+) & \text{si} \quad z < 0. \end{cases}$$

$\mathcal{J}$ étant l'intensité totale du courant à travers la section du solénoïde. Hors des courants on a donc $\vec{B} = \mu_0 \vec{E}^\star$, mais à leur intérieur il faut distinguer l'induction magnétique $\vec{B}$ du champ magnétique $\vec{E}^\star$ puisque l'on a

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{E}^\star + \vec{P}^\star.$$

Nous allons montrer que les systèmes magnétiques associés sont bien adaptés aux méthodes du calcul numérique quand on a un blindage de perméabilité infinie qui entoure partiellement les courants (*fig.* $1b$, $2b$ et $3b$). La surface du blindage est alors une équipotentielle magnétique et par raison de symétrie son potentiel est zéro. Les masses magnétiques fictives superficielles équivalentes à $\vec{P}^\star$ sont neutralisées par les masses magnétiques qui apparaissent par influence sur le blindage et il n'y a pas à en tenir compte. Il reste les feuillets de densité $\tau^\star$ à travers lesquels le potentiel présente la discontinuité.

$$V^\star_{(+)} - V^\star_{(-)} = \frac{\tau^\star}{\mu_0}.$$

Pour le feuillet situé entre A et B (*fig.* $1b$) on a $\tau^\star_r = -\,\mu_0 \mathcal{J}(a - z)/2a$ et comme $V^\star_{(-)} = 0$ on a $V^\star_{(+)} = \mathcal{J}(a - z)/2a$. De même le feuillet BO a pour densité $\tau^\star_z = \mu_0 \mathcal{J}$ et comme $V^\star_{(+)} = -V^\star_{(-)}$ on a $V^\star_{(+)} = \mathcal{J}/2$. On a alors $V^\star_{\mathrm{I}}$ qui est partout connu sur les limites et qui obéit à l'équation $\Delta V^\star_{\mathrm{I}} = 0$. On peut donc le calculer numériquement partout à l'intérieur du domaine par la méthode des réitérations successives ([2]).

([2]) E. Durand, *Électrostatique et Magnétostatique*, Masson, Paris, 1953, p. 461.

Avec les autres systèmes magnétiques des figures 2 *b*, 3 *b*, on est conduit à d'autres potentiels V^*_{II} et V^*_{III}, toujours connus sur leurs limites; ils sont moins intéressants que V^*_I car il y a une discontinuité pour V^*_{II} et pour la dérivée de V^*_{III} le long de CE. De plus V^*_{III} n'obéit pas à $\Delta V^* = 0$ mais à l'équation de Poisson $\Delta V^* = -\rho^*/\mu_0$. Sur les figures 1 *b*, 2 *b* et 3 *b*, on a dessiné quelques courbes équipotentielles. Ces potentiels sont différents mais conduisent tous à la même valeur de l'induction $\vec{B}$. Il est en particulier facile d'avoir $\vec{B}$ sur l'axe Oz avec une bonne précision, ce qui est suffisant en optique électronique.

ÉLECTRONIQUE. — *Sur un oscillateur au transistron.*

Note (*) de M. **Marcel Bichara**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'auteur décrit le circuit d'un oscillateur portatif à haute stabilité employant un transistron. A des variations de la tension d'alimentation de plus de 44 % correspondent des variations de fréquence de ± 0,0035 %. La stabilité est obtenue malgré l'absence des thermistrons et de tout dispositif stabilisateur de tension.

La qualité d'un oscillateur dépend de la stabilité de la fréquence lorsque varie la tension d'alimentation. Pour atteindre un haut degré de stabilité on remplace le circuit usuel LC par un résonateur à quartz; mais ce remède n'est pas suffisant si d'autres artifices ne sont pas mis en œuvre. Or, on ne peut songer ici à monter ùn dispositif stabilisateur de tension, puisqu'il s'agit d'un appareil portatif destiné à être utilisé dans les mines.

On utilise dans l'appareil, décrit par la présente Note, le principe du pont de Wien. La figure représente le circuit utilisé. Le transistron est du type à pointes, le cristal de quartz de fréquences 350,0 kc/s, taille type CT.

La condition relative au pont de Wien, $r_e = 2R_d$ doit être analysée dans le cas actuel en tenant compte des paramètres propres au transistron utilisé. Lorsque

$$E_2 = -13,5\text{ V},\quad \text{on a}\quad \alpha = 1,24;\quad r_e = 8\,200\ \Omega;$$
$$E_2 = -7,5\text{ V},\quad \text{on a}\quad \alpha = 1,18;\quad r_e = 5\,250\ \Omega;$$
$$\frac{r_e}{R_d} = \frac{8\,200}{3\,500} = 2,34 \quad \text{lorsque}\quad E_2 = -13,5\text{ V};$$
$$\frac{r_e}{R_d} = \frac{5\,250}{3\,500} = 1,5 \quad \text{lorsque}\quad E_2 = -7,5\text{ V}.$$

J'ai, d'autre part, déterminé le circuit extérieur au transistron de manière à constituer un multivibrateur astable dont la période soit, en première approximation, égale à celle du circuit oscillant. A cette fin, le circuit comprend un condensateur C_c de 120 pF connecté entre E et C, tandis que la résistance de charge émetteur est shuntée par un condensateur C_e.

(*) Séance du 16 mai 1955.

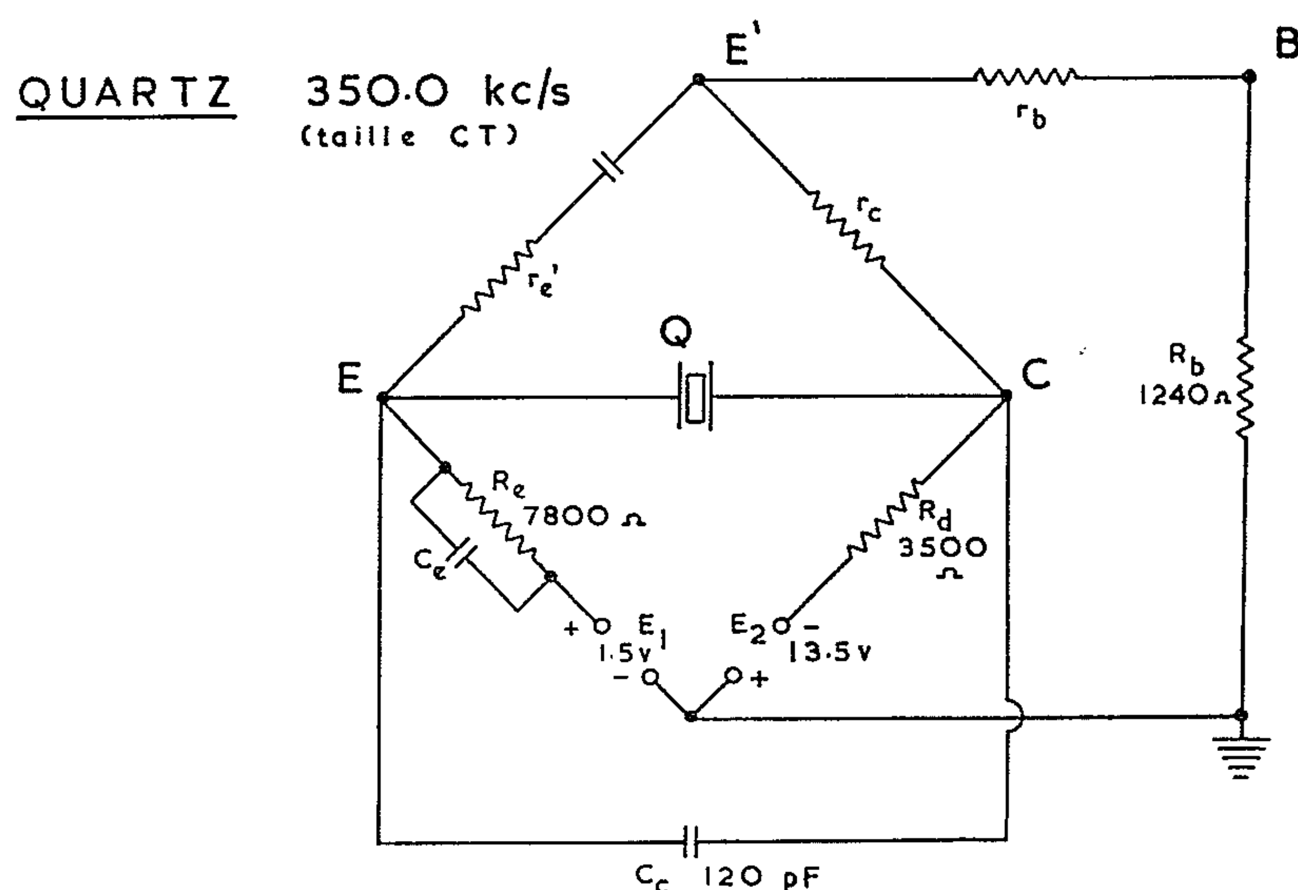
Le calcul des constantes de temps donne finalement

$$18\,400 \times 180{,}9 \;.\, 10^{-12} = 3{,}32 \,.\, 10^{-6}\ \text{s} \quad \text{pour} \quad E_2 = -13{,}5\ \text{V},$$
$$11\,420 \times 195{,}49 \,.\, 10^{-12} = 2{,}23 \,.\, 10^{-6}\ \text{s} \quad \text{pour} \quad E_2 = -\ 7{,}5\ \text{V},$$

en substituant ces valeurs dans la fraction (T/CR), où T désigne la période propre du quartz, on a

$$\frac{2{,}86}{3{,}32} = 0{,}86, \qquad \frac{2{,}86}{2{,}23} = 1{,}28,$$

ce qui signifie que le condensateur se charge et se décharge quand le potentiel, à ses bornes, atteint 0,5763 et 0,4237 respectivement de son état final, lorsque $E_2 = -13{,}5$ V, au lieu de 0,6321 et 0,3679; et dans le cas de $E_2 = -7{,}5$ V, on a 0,7186 pour la charge et 0,3210 pour la décharge. On voit ainsi une raison de l'augmentation de fréquence pour une diminution de tension E_2.



En conclusion, le contrôle de fréquence est dû à deux facteurs :

1° le quotient (r_e/R_d) varie dans des limites très restreintes, autour de la valeur critique;

2° la constante de temps du circuit astable.

L'effet de variation de température n'est pas trop prononcé étant donné que l'appareil doit travailler dans des conditions où la température ambiante varie de 20 à 30°C, le point optimum du cristal se situant à 25°C. Or, une variation de ± 5°C a un effet minime sur le fonctionnement de l'oscillateur. Le facteur de stabilisation du transistron S, défini par l'équation $S = (\partial I_c/\partial I_{c0})$ [1] est, dans

---

[1] R. F. SHEA, *Principles of Transistor Circuits*, p. 99, éq. (6, 8).

le cas de l'appareil considéré ici, égale à 1,21. Généralement, ce facteur est égal à 3. Ce facteur signifie qu'un changement de I_{c0} paraîtra multiplié par S dans le courant du collecteur I_c. Rapportons ici les résultats obtenus.

E_2 (V).	Fréquence (c/s).	I_e (mA).	I_b (mA).	I_c (mA).
—13,5	349 800	0,37	1,05	1,43
—12,0	349 808	0,35	0,93	1,28
—10,5	349 817	0,33	0,86	1,18
— 9,0	349 834	0,31	0,76	1,11
— 7,5	349 840	0,28	0,67	0,94

Il apparaît clairement que la fréquence est inversement proportionnelle au courant I_c. La stabilité sera :

de $\pm 0,0037$ % entre — 9 V et — 12 V ;

de $\pm 0,0055$ % entre — 7,5 V et — 13,5 V.

Si l'on stabilisait le voltage comme dans les fréquencemètres normaux, la stabilité atteindrait, on le voit, des valeurs très intéressantes. En outre, si l'on considère le nombre minime des pièces composant le circuit et la petitesse des dimensions ($11 \times 5,5 \times 7,0$ cm) le poids minime (470 g) et la consommation dérisoire de puissance (20 mW), on voit que le transistron présente, dans cette catégorie d'applications, un avantage important sur les lampes usuelles.

PHYSIQUE CRISTALLINE. — *Sur la structure des bandes d'absorption infrarouge.* Note de M. **Henri Poulet**, présentée par M. Jean Cabannes.

Les fréquences des maximums secondaires des bandes d'absorption infrarouge de ClNa et ClK peuvent se déterminer à l'aide des données récentes de la diffusion thermique des rayons X; elles sont en assez bon accord avec l'expérience.

Les théories classiques et quantiques expliquent l'existence de maximums secondaires dans les spectres d'absorption infrarouge des cristaux ioniques par un couplage entre les modes normaux de vibration résultant, soit d'une anharmonicité mécanique, soit d'une anharmonicité électrique. Les deux hypothèses conduisent à la même localisation des maximums secondaires (1). L'objet de cette Note est de déterminer la position de ceux-ci, dans la seconde hypothèse, à l'aide du spectre de fréquences des ondes élastiques déterminé par la diffusion thermique des rayons X, sur les exemples de ClNa et ClK (2). Les composantes du moment dipolaire du second ordre (3) :

$$M_\alpha^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{\vec{y}} \sum_{jj'} M_\alpha \begin{pmatrix} \vec{y} & -\vec{y} \\ j & j' \end{pmatrix} Q\begin{pmatrix} \vec{y} \\ j \end{pmatrix} Q\begin{pmatrix} -\vec{y} \\ j' \end{pmatrix} \qquad (\alpha = 1, 2, 3)$$

(1) M. Lax et E. Burstein, *Phys. Rev.*, 97, 1955, p. 39.

(2) P. Meriel, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2303; *Thèse*, Paris, 1955.

(3) M. Born et Kun Huang, *Dynamical theory of crystal lattices*, Oxford, 1954.

permettent la formation d'un spectre d'absorption continu, par combinaison des fréquences appartenant aux branches j et j' des ondes élastiques pilotées par les vecteurs d'onde $\vec{y}$ et $-\vec{y}$; $Q\begin{pmatrix}\vec{y}\\ j\end{pmatrix}$ est la coordonnée normale complexe représentant l'oscillation de fréquence $\omega\begin{pmatrix}\vec{y}\\ j\end{pmatrix}$ pour la branche j et le vecteur d'onde $\vec{y}$. En passant aux coordonnées normales de première espèce et en exprimant les probabilités de transitions dipolaires, on montre que l'intensité d'absorption, pour les bandes de sommation, est déterminée par les expressions ([3]).

$$M_{\alpha\beta}^{jj'}(\omega) = \lim_{\Delta\omega \to 0} \frac{1}{\Delta\omega} \iiint_{\omega < \omega\binom{\vec{y}}{j} + \omega\binom{\vec{y}}{j'} < \omega + \Delta\omega} \left[M_\alpha\begin{pmatrix}-\vec{y} & \vec{y}\\ j & j'\end{pmatrix} M_\beta\begin{pmatrix}\vec{y} & -\vec{y}\\ j & j'\end{pmatrix} + M_\alpha\begin{pmatrix}\vec{y} & -\vec{y}\\ j & j'\end{pmatrix} M_\beta\begin{pmatrix}-\vec{y} & \vec{y}\\ j & j'\end{pmatrix}\right]$$
$$\times C\begin{pmatrix}\vec{y}\\ j\end{pmatrix} C\begin{pmatrix}\vec{y}\\ j'\end{pmatrix}\left[1 - e^{-\beta\binom{y}{j} - \beta\binom{y}{j'}}\right] dy_1\, dy_2\, dy_3.$$

La quantité sous le signe $\iiint$, fonction lentement variable de $\vec{y}$, reste toujours bornée; alors l'intégrale

$$\lim_{\Delta\omega \to 0} \frac{1}{\Delta\omega} \iiint_{\omega < \omega\binom{\vec{y}}{j} + \omega\binom{\vec{y}}{j'} < \omega + \Delta\omega} dy_1\, dy_2\, dy_3$$
$$= \iint_{S(\omega)} \left[\sum_\alpha \left(\frac{\partial\left[\omega\binom{\vec{y}}{j} + \omega\binom{\vec{y}}{j'}\right]}{\partial y_\alpha} \right)^2 \right]^{-\frac{1}{2}} dS$$

prise sur la surface S : $\omega(y_1 y_2 y_3) = \omega = \text{const.}$, montre que la courbe d'absorption présente des singularités analytiques aux points pour lesquels toutes les dérivées $\partial\left[\omega\binom{\vec{y}}{j} + \omega\binom{\vec{y}}{j'}\right]\Big/\partial y_\alpha$ s'annulent.

Or les singularités analytiques de la fonction de distribution des fréquences pour une branche j se produisent lorsque $\partial\omega\binom{\vec{y}}{j}\Big/\partial y_\alpha = 0$ quel que soit α ([4]), ce qui correspond à l'annulation de la vitesse de groupe; par suite, les singularités analytiques des différentes branches se manifesteront dans le spectre d'absorption si $\partial\omega\binom{\vec{y}}{j'}\Big/\partial y_\alpha = \partial\omega\binom{\vec{y}}{j'}\Big/\partial y_\alpha = 0$ $(\alpha = 1, 2, 3)$ au même point $y_1 y_2 y_3$ (*).

([4]) L. VAN HOVE, *Phys. Rev.*, 89, 1953, p. 1189.

(*) $\partial\omega\binom{\vec{y}}{j}\Big/\partial y_\alpha = -\partial\omega\binom{y}{j'}\Big/\partial y_\alpha$ $(\alpha = 1, 2, 3)$ est très peu probable.

Les vecteurs d'onde pour lesquels la vitesse de groupe des ondes élastiques est nulle ont été déterminés par Viswanathan ([5]). Ce sont : $\vec{y} = 0$ (pour les ondes optiques seulement), et dans un réseau cubique à face centrées, les vecteurs dont les extrémités coïncident avec les intersections T et Q des axes ternaires et quaternaires avec les plans qui limitent, dans l'espace réciproque, la première zone de Brillouin (cubo-octaèdre).

L'apparition d'une singularité analytique dans le spectre d'absorption est conditionnée par l'existence d'une transition dipolaire; elle se détermine commodément à l'aide des règles de sélection établies par Winston et Halford ([6]) qui permettent la classification des oscillations cristallines d'après leur type de symétrie dans le « groupe du vecteur d'onde ». Pour l'un des quatre vecteurs $\vec{y}_T$, ce groupe est D_{3d}, en prenant Na ou K à l'origine de la maille ; on trouve que les six oscillations appartenant aux branches optiques (*o*), acoustiques (*a*), longitudinales (*l*) et transversales (*t*) se classent comme suit : $\nu_{al}(A_{1g})$, $\nu_{at}(E_g)$, $\nu_{ol}(A_{2u})$, $\nu_{ot}(E_u)$; $(\nu = \omega/2\pi)$.

En considérant les transitions à partir des niveaux fondamentaux, on obtient les combinaisons actives en absorption :

$$\mathrm{I} = \nu_{ol} - \nu_{al}, \qquad \mathrm{II} = \nu_{al} + \nu_{ot}, \qquad \mathrm{III} = \nu_{ol} + \nu_{at}, \qquad \mathrm{IV} = \nu_{at} + \nu_{ot}.$$

Pour l'un des trois vecteurs $\vec{y}_Q$, le groupe est D_{4h}, les combinaisons sont inactives. Les valeurs de ces fréquences (en cm^{-1}) tirées des données de la diffusion thermique des rayons X, sont rassemblées dans le tableau et comparées à l'expérience :

	ν_{ol}.	ν_{ot}.	ν_{al}.	ν_{at}.	I.	II.	III.	IV.	Max second. observés ([7]).			
ClNa....	174	115	140	92	314	255	266	207	298	245	198	
ClK....	127	89	120	85	247	209	212	174	244	235	213	167

L'accord permet de penser que les singularités analytiques pour $\vec{y}_T$ correspondent à des maximums sensibles de la fonction de distribution des fréquences.

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Sur la structure de la silice vitreuse.* Note (*) de Mme **Aniuta Winter**, présentée par M. Jean Cabannes.

La silice vitreuse est formée à partir de la silice liquide par un refroi-

([5]) *Proc. Ind. Acad. Sc.*, **37**, 1953, p. 424.

([6]) *J. Chem. Phys.*, **17**, 1949, p. 607.

([7]) R. B. Barnes et M. Czerny, *Zeits. f. Phys.*, **72**, 1931, p. 447; A. Mentzel, *Zeits f. Phys.*, **88**, 1934, p. 178.

(*) Séance du 13 juin 1955.

dissement conduit de manière à éviter la cristallisation sous forme de cristobalite ([1]).

Examinée aux rayons X, la silice donne un anneau diffus, considéré comme caractéristique d'un réseau irrégulier. La position de l'intensité maximum de cet anneau est différente de 6 % de celui de la cristobalite.

L'interprétation de ce diagramme a conduit à deux hypothèses différentes, quant à la structure de la silice vitreuse :

a. L'hypothèse d'un réseau tridimensionnel irrégulier ([2]) dont les liaisons entre atomes voisins sont analogues à celles du cristal correspondant, mais dans lequel l'ordre se perd à une distance de 7,7 Å, donc inférieure à la dimension d'une maille cristalline;

b. L'hypothèse des cristallites ([3]), c'est-à-dire des germes cristallins distincts, enchevêtrés de telle sorte qu'il n'existe aucune face cristalline déterminée.

C'est cette deuxième structure que semble suggérer l'allure de la courbe donnant l'évolution de l'indice de réfraction de la silice vitreuse en fonction de la température (*fig.* 1).

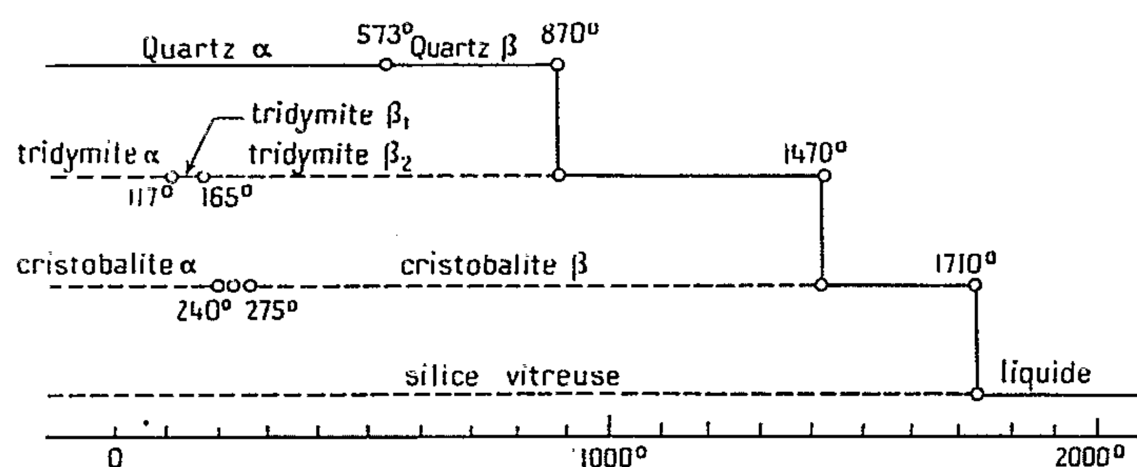
On trouve, sur cette courbe, des discontinuités à des températures correspondant à toutes les transformations cristallines de SiO_2 ([1]).

Ce fait est confirmé par l'analyse thermique de l'évolution de la silice vitreuse en fonction de la température; on constate de faibles absorptions ou dégagements calorifiques correspondant à toutes les températures de transformation des différentes variétés cristallines de la silice et à ces températures seulement.

Or chacune de ces transformations est liée à une maille cristalline particulière : ainsi, le quartz ne montre que les températures de transformation

---

([1]) On rappelle que la silice vitreuse existe sous les formes suivantes :



([2]) W. H. Zachariasen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1932, p. 3841; B. E. Warren, *J. Applied Phys.*, 8, 1937, p. 645.

([3]) Lord Rayleigh, *Proc. Roy. Soc.*, A, 98, 1920, p. 284; A. A. Lebedeff, *Rev. Optique*, 5, 1926, p. 1; K. S. Evstropiev, *Stek. i Keram. U. R. S. S.*, 9, 1954, p. 4; P. Beyersdorfer, *Silikat Technik*, 3, 1952, p. 549.

qui lui sont propres (573, 870°) sans montrer d'irrégularités à des températures correspondant à la transformation de la cristobalite ou de la tridymite. Il semble donc que la silice vitreuse contienne des motifs structuraux correspondant à toutes les variétés cristallines de SiO_2.

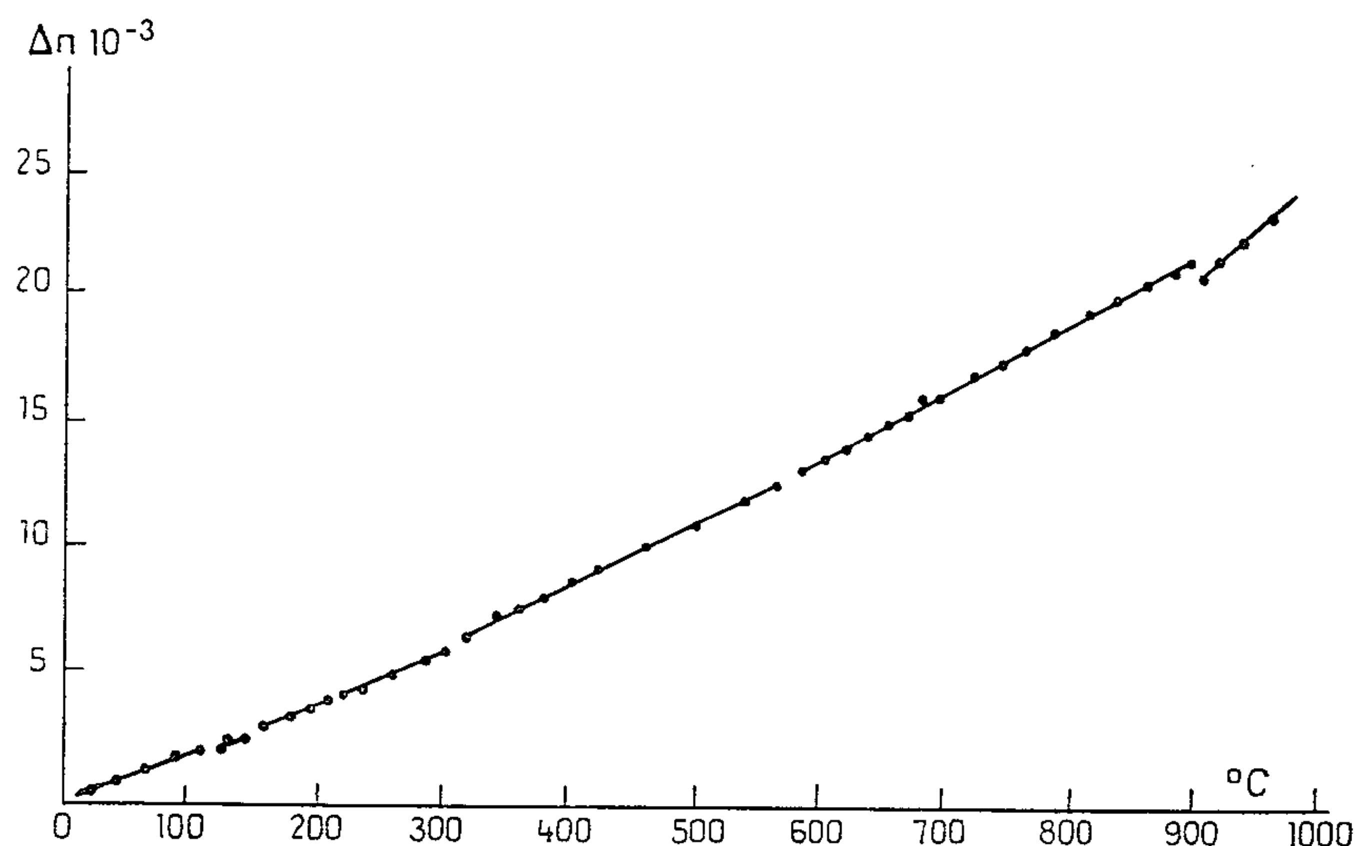


Fig. 1.

L'ordre local se perd à la jonction de ces diverses mailles, sans qu'il existe de véritables cristaux individuels comme l'indique l'absence du point de fusion et l'élargissement diffus du spectre de rayons X.

Il paraît cependant difficile d'admettre que l'ordre puisse disparaître à une distance inférieure à la longueur d'une maille [7,7 Å suivant Warren ([2])] et qu'en même temps la silice puisse présenter les caractéristiques des diverses variétés cristallines de la molécule SiO_2.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur les courbes d'activation* ([1]) *par réaction* (γ, n) *près du seuil.* Note (*) de MM. **Robert Basile** et **Claude Schuhl**, transmise par M. Frédéric Joliot.

La courbe d'activation de la réaction $^{31}P(\gamma, n)^{30}P$ présente des cassures. Son étude permet de déterminer le seuil de cette réaction : 12,33 ± 0,05 MeV et l'énergie des cassures : 12,58 ± 0,07 MeV, 12,75 ± 0,08 MeV, 12,90 ± 0,08 MeV, 13,18 ± 0,10 MeV et 13,38 ± 0,10 MeV.

(*) Séance du 6 juin 1955.

([1]) L'activation d'un échantillon est l'activité à saturation induite par un flux de photons unité (mesuré par un processus d'ionisation).

Divers expérimentateurs ([2]), ([3]), ([4]), ([5]), ([6]), ont observé des discontinuités, de pentes (cassures) dans les courbes d'activation ([1]) des éléments légers irradiés au bétatron : ^{7}Li, ^{12}C, ^{16}O et ^{19}F.

Il nous a semblé normal d'éclaircir si un tel phénomène se généralisait aux noyaux plus lourds.

Afin de vérifier notre technique de mesure nous avons repris, au bétatron du Commissariat à l'Énergie atomique, l'étude de l'oxygène déjà faite en détail ([4]). Nous obtenons des résultats comparables à ceux de Katz ([4]) et Haslam ([2]) (*cf.* tableau I).

TABLEAU I.

Discontinuités dans la courbe d'activation de la réaction $^{16}O(\gamma, n)^{15}O$ (*).

Auteurs.	Seuil (MeV).	Énergie des cassures (MeV).				
Haslam ([2])	15,60	15,84	16,56	16,72	16,96	–
Katz ([4])	15,60	15,9	16,4	16,7	16,9	17,1
Basile et Schuhl ...	15,60 ± 0,03	16,00 ± 0,06	16,52 ± 0,06	16,7 ± 0,1	16,82 ± 0,08	17,08 ± 0,05

(*) Nous avons arrêté le tableau aux valeurs maxima que nous avions obtenues.

Nous avons ensuite étudié le cas de ^{31}P qui peut être considéré comme un élément moyen. Il se prête particulièrement bien à une telle expérience : la période de ^{30}P est courte (2,55 mn) et il possède un seul isotope stable. Enfin, nous nous sommes arrêtés à l'étude de cet élément car, dans une systématique des réactions (γ, n) R. Sher, J. Halpern et A. K. Mann ([7]) obtiennent pour son activation : $A = \text{const.}(h\nu_m - h\nu_0)^{\alpha}$ où A est l'activation, $h\nu_m$ l'énergie maximum du spectre de freinage, $h\nu_0$ le seuil de la réaction (γ, n) et α un coefficient variant d'un noyau à l'autre entre 0,7 et 3,1 et qu'ils évaluent à 3,1 dans le cas du phosphore.

Or dans nos études des réactions (γ, n) sur des éléments moyens et lourds, nous obtenions systématiquement $\alpha = 2$. Cette forme moyenne de la courbe d'activation nous a servi pour un étalonnage en énergie du bétatron ([8]).

Les résultats concernant le phosphore (cf. *fig.* 1 et tableau II) représentent un ensemble de mesures homogènes réalisées en une semaine. En fait, le

---

([2]) R. N. H. HASLAM, L. KATZ, R. J. HORSLEY, A. G. W. CAMERON et R. MONTALBETTI, *B. A. P. S.*, 27, n° 3, 1952, p. 20.

([3]) J. GOLDEMBERG, L. KATZ et L. KATZ et J. GOLDEMBERG, *B. A. P. S.*, 28, n° 4, 1953, p. 16.

([4]) L. KATZ, R. N. H. HASLAM, R. J. HORSLEY, A. G. W. CAMERON et R. MONTALBETTI, *Phys. Rev.*, 95, n° 2, 1954, p. 464.

([5]) J. GOLDEMBERG et L. KATZ, *Phys. Rev.*, 95, n° 2, 1954, p. 471.

([6]) G. M. SPICER, A. S. PENFOLD et J. GOLDEMBERG, *B. A. P. S.*, 29, n° 4, 1954, p. 41.

([7]) *Phys. Rev.*, 84, n° 3, 1951, p. 387.

([8]) R. BASILE et G. SCHUHL, *J. Phys.*, 16, n° 5, 1955, p. 372.

nombre de points nous permettant d'affirmer la validité de ces résultats est supérieur (154 mesures).

TABLEAU II.

Discontinuités dans la courbe d'activation de la réaction $^{31}P(\gamma, n)^{30}P$.

$(h\nu_c - h\nu_0)$.....	0,25±0,02	0,42±0,03	0,57±0,03	0,85±0,05	1,05±0,05
$h\nu_c$............	12,58±0,07	12,75±0,08	12,90±0,08	13,18±0,10	13,38±0,10

$h\nu_0$, énergie du seuil soit 12,33±0,05 et $h\nu_c$, énergie de cassures.

Dans le cas de l'oxygène et du phosphore, la courbe d'activation près du seuil est, en première approximation, une parabole (soit $\alpha = 2$), pour le

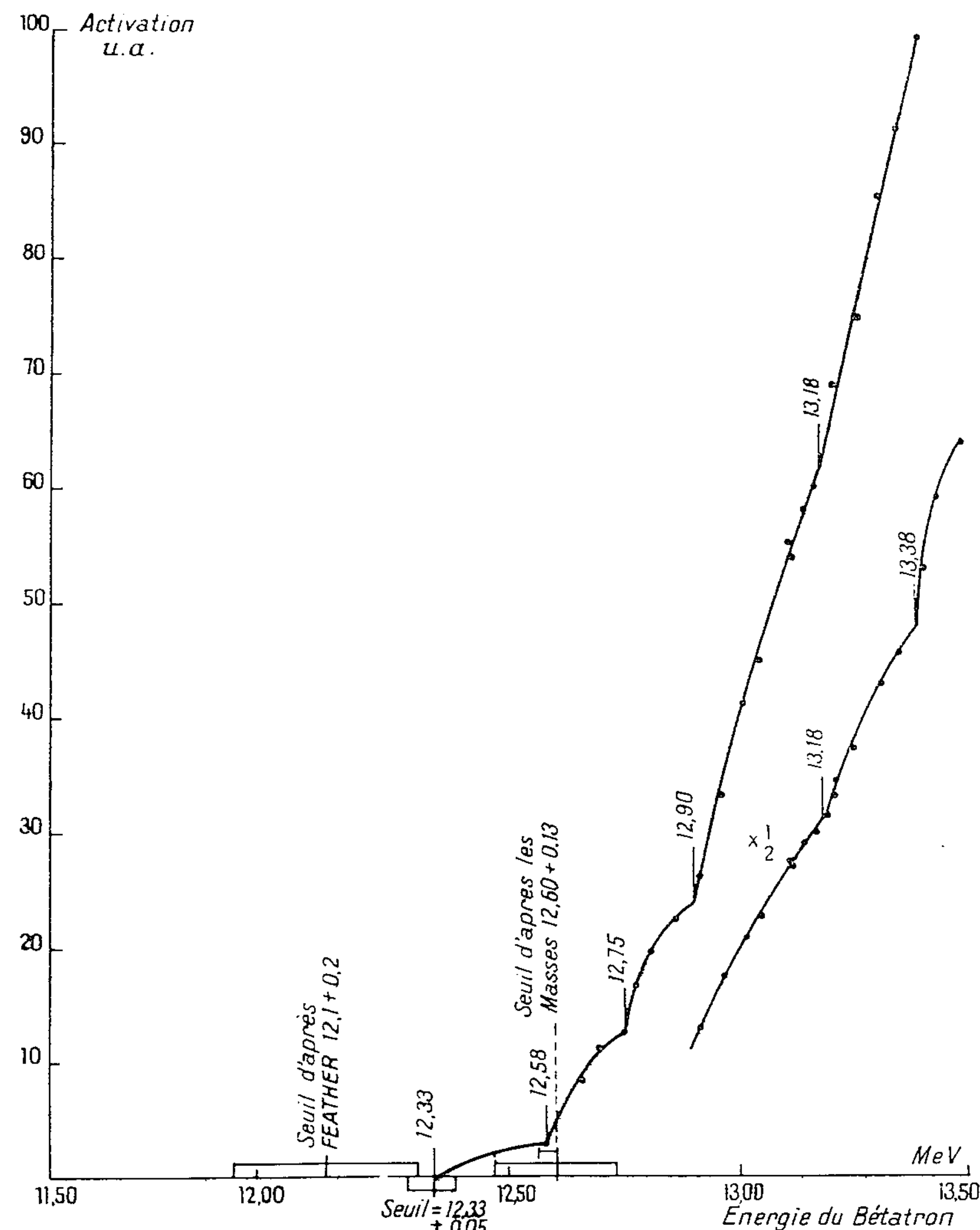


Fig. 1. — Courbe d'activation de la réaction (γ, n) sur du phosphore.

vérifier, il suffit de tracer $A^{1/2}$ en fonction de $(h\nu_m - h\nu_0)$: on obtient une droite.

RÉSONANCE NUCLÉAIRE. — *Sur la relation entre les temps de relaxation et les probabilités de transition en résonance nucléaire (magnétique et quadrupolaire)*. I. Note de M. **François Lurçat**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les probabilités de transition dues à la relaxation spin-milieu ont été calculées par divers auteurs. Dans le cas de noyaux de spin 1/2, la relaxation est due aux couplages magnétiques. Blœmbergen, Purcell et Pound ([1]) ont montré que dans ce cas le temps de relaxation spin-milieu est lié à la probabilité de transition entre les niveaux $+(1/2)$ et $-(1/2)$ par la relation

$$T_1 = \frac{1}{2W}. \tag{1}$$

Pour les noyaux de spin $I > 1/2$, la relaxation est due essentiellement aux couplages électriques quadrupolaires. (Nous négligerons dans la suite la relaxation magnétique). Bayer ([2]) a calculé les probabilités des transitions $\Delta m = \pm 1$, $\Delta m = \pm 2$, mais il en déduit incorrectement qu'il y a *deux* temps de relaxation spin-milieu pour la résonance quadrupolaire, liés aux deux probabilités de transition par la relation (1). Van Kranendonk ([3]) calcule de même les probabilités des diverses transitions $m \to m + \mu$, mais il en déduit un temps de relaxation spin-milieu moyen pour la résonance magnétique par la formule $\tau = 1/\bar{p}$, $\bar{p}$ étant la probabilité de transition moyenne pour toutes les valeurs de m et de μ. Ce qui est également incorrect.

La définition générale correcte des temps de relaxation est donnée par Meixner ([4]). Soit

$$\frac{df}{dt} = Lf, \tag{2}$$

l'équation de Boltzmann, où L est un opérateur linéaire. On cherche les fonctions et valeurs propres de L : $Lf_n = -\lambda_n f_n$; on développe f en série de fonctions propres : $f = \Sigma \xi_n f_n$, et l'on porte ce développement dans (2) :

$$\frac{d\xi_n}{dt} = -\lambda_n \xi_n.$$

Les temps de relaxation sont donc les inverses des λ_n. Mais ils ne se manifestent en général pas tous quand on étudie la relaxation d'une grandeur macroscopique $\langle g \rangle$, valeur moyenne d'une grandeur microscopique g :

$$\langle g \rangle = (g, f) = \Sigma \xi_n (g, f_n).$$

Les temps de relaxation relatifs à $\langle g \rangle$ sont tous les $1/\lambda_n$ tels que $(g, f_n) \neq 0$.

([1]) *Phys. Rev.*, 73, 1949, p. 679.
([2]) *Z. Phys.*, 130, 1951, p. 227.
([3]) *Physica*, 20, 1954, p. 781.
([4]) *Kolloid. Z.*, 134, 1953, p. 3.

Application à la résonance nucléaire (magnétique et quadrupolaire). — La relaxation spin-milieu est la relaxation énergétique. Donc, en résonance magnétique c'est la relaxation de M_z; en résonance quadrupolaire, c'est la relaxation de D_{zz} (D_{ik}, tenseur densité de moment quadrupolaire), si les gradients de champ sont tous de révolution autour d'axes parallèles à Oz.

Soient N_m les populations des $(2I+1)$ niveaux d'orientation des noyaux ($m=-I, -I+1, \ldots, I$), N_m^0 les populations à l'équilibre, $n_m = N_m - N_m^0$. Les distances entre les niveaux d'énergie sont très petites devant kT. On peut alors écrire approximativement :

$$\frac{dn_m}{dt} = \sum_{m'=-I}^{I} W_{mm'}(n_{m'} - n_m),$$

avec $W_{mm'} = W_{m'm}$. Le rôle de l'équation (2) est donc joué ici par :

$$\frac{d\mathbf{n}}{dt} = A\mathbf{n},$$

où $\mathbf{n}$ est le vecteur de composantes n_m, A la matrice définie par

$$(3) \qquad A_{mm'} = W_{mm'} \quad (m \neq m'), \qquad A_{mm} = -\sum_{m'} W_{mm'}$$

L'écart de M_z par rapport à sa valeur d'équilibre est

$$M_z - M_z^0 = \gamma\hbar \Sigma m n_m = \gamma\hbar I(\mathbf{d}, \mathbf{n})$$

où $\mathbf{d}$ est défini par $d_m = m/I$. De même

$$D_{zz} - D_{zz}^0 = eQ \sum_m \frac{3m^2 - I(I+1)}{I(2I-1)} = eQ(\mathbf{q}, \mathbf{n})$$

où $\mathbf{q}$ est défini par

$$q_m = \frac{3m^2 - I(I+1)}{I(2I-1)}.$$

Suivant la méthode indiquée plus haut, on cherchera à décomposer $\mathbf{d}$ et $\mathbf{q}$ en vecteurs propres de A. Il résulte de (3) et des relations : $A_{i,j} = A_{-i,-j}$ que A admet deux sous-espaces invariants :

$$n_m = n_{-m}, \ \Sigma n_m = 0 \quad (\text{sous-espace } \mathcal{E}), \qquad n_m = -n_{-m} \quad (\text{sous-espace } \mathcal{M}).$$

$\mathbf{d}$ et $\mathbf{q}$ font partie de $\mathcal{M}$ et $\mathcal{E}$ respectivement. $\mathcal{M}$ a I [resp. $I+(1/2)$] dimensions, et $\mathcal{E}$ a I [resp. $I-(1/2)$] dimensions. Les 2I valeurs propres non nulles de A fournissent donc au plus I [resp. $I+(1/2)$] temps de relaxation spin-milieu pour la résonance magnétique, et au plus I [resp. $I-(1/2)$] temps de relaxation spin-milieu pour la résonance quadrupolaire.

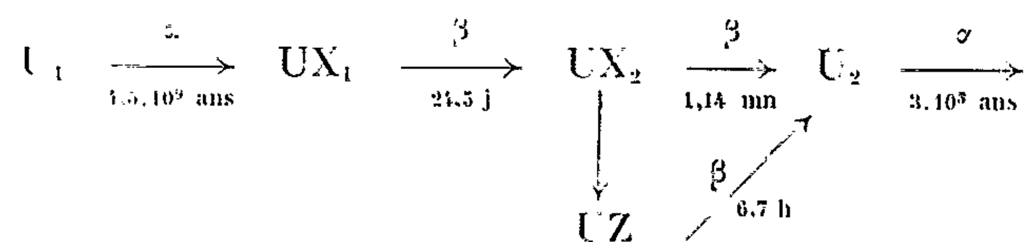
RADIOACTIVITÉ. — *Sur un rayonnement β anormal de l'uranium métallique*. Note (*) de MM. **Georges Vacca** et **Louis Perreau**, présentée par M. Francis Perrin.

Un phénomène de concentration superficielle de l'activité β a été constaté après traitement thermique de l'uranium.

On considérait jusqu'à présent que l'uranium non exposé préalablement au rayonnement d'un réacteur, pouvait être travaillé sans aucun danger d'irradiation. Nous avons été amenés, dès avril 1954, à modifier ce point de vue.

Lorsqu'on fond de l'uranium et qu'on le coule, on obtient des scories dans le creuset de fusion. Pendant le nettoyage de ce creuset, qui doit être récupéré, il y a formation de poussières.

Nous avons analysé ces poussières : elles renferment du thorium 234 (UX_1) en quantité très importante, de l'ordre de 3 μc/g, soit presque dix fois la concentration d'équilibre dans l'uranium. La mesure par absorption des énergies des β montre qu'on retrouve bien les éléments de la chaîne suivante (énergies : 0,20-0,45-2,25 MeV) :



Ainsi, dans la pratique courante, on peut détecter les variations de concentration du thorium dans l'uranium par l'activité β de l'UX_2 (2,25 MeV) et mesurer son évolution par la période de l'UX_1 (24,5 j).

En fait, nous avons bien observé que l'activité β des creusets usagés diminuait de moitié au bout de 24 à 25 jours et qu'elle avait pratiquement disparu au bout de 6 mois (7 périodes).

L'uranium coulé (plusieurs semaines après sa préparation) présente un effet de surface identique : il y a accumulation de l'activité β dans une mince pellicule. Le facteur d'accroissement de l'activité est de l'ordre de 50.

De nouvelles observations ont montré que le phénomène se présentait déjà à une température bien inférieure à celle de la fusion : il suffit de porter de l'uranium métallique à environ 1000° C pendant quelques heures pour qu'il y ait un accroissement du rayonnement β émis par l'échantillon.

En conséquence, la protection contre la contamination de l'air par les poussières doit être renforcée et doublée d'une protection contre l'irradiation

(*) Séance du 13 juin 1955.

externe, le parcours moyen des β de l'UX_2 dans l'air étant d'environ 2,5 m. Cette constatation oblige à modifier certaines opérations de la métallurgie de l'uranium.

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Sur le coefficient de température des compteurs de Geiger-Müller à cathode externe contenant une vapeur organique.* Note de MM. **Daniel Blanc** et **René Viste**, présentée par M. Francis Perrin.

Évolution entre 20 et 240° C de la caractéristique pour des remplissages contenant du méthylal ou de l'éthanol. Au-dessous d'une température t_0, le coefficient thermique, dû à l'adsorption du constituant polyatomique sur les parois, est proportionnel à sa pression partielle. Il est inférieur aux valeurs obtenues avec des cathodes internes. Au-dessus de t_0, la variation devient rapide.

L'augmentation du seuil de Geiger d'un compteur à parois de verre et graphitage externe en fonction du taux de comptage est proportionnelle à la résistivité du verre employé (1). De tels détecteurs sont donc particulièrement désignés pour des utilisations nécessitant des températures supérieures à la température ambiante : avec le verre type « novo » utilisé ici, et une épaisseur de paroi de 0,8 mm, la variation du seuil de Geiger est négligeable au-dessus de 45° C (2). La robustesse de tels compteurs est d'autre part remarquable : on n'observe aucune détérioration mécanique à 240° C; la seule limitation résulte du courant débité à travers le cylindre entre la haute tension et la masse, mais cet effet n'est gênant, pour l'alimentation H. T., qu'au-dessus de 200° C, pour des intervalles isolés de 1 à 2 cm et une épaisseur de paroi de l'ordre de 0,8 mm.

Le seuil du circuit associé est de 1 V. Les compteurs ont été pompés avant remplissage pendant 3 h sous une pression de 0,1 μ de mercure, *sans étuvage*, qui a un effet néfaste sur la caractéristique de comptage obtenue à la température ambiante (3), (4).

I. Le méthylal — additionné ou non d'argon — peut être introduit sous des pressions relativement importantes. Le seuil V du palier est une fonction linéaire de t jusqu'à une valeur t_0 (comprise entre 90 et 120° C), au-dessus de laquelle la courbe prend une allure parabolique (*fig.* 1). Les formules suivantes résument les phénomènes :

$$t \leqq t_0 : \quad V_t - V_{20} = c_0(t - 20);$$
$$t > t_0 : \quad V_t - V_{t_0} = c_0(t - t_0) + c_1(t - t_0)^2.$$

(1) D. Blanc, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1621.
(2) D. Blanc, *J. Phys. Rad.* (sous presse).
(3) R. Maze, *J. Phys. Rad.*, 7, 1946, p. 164.
(4) M. Grenon, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1772.

c_0 dépend de la pression P_m du méthylal. La courbe $c_0 = f(P_m)$ est une droite passant par l'origine (*fig.* 2) : contrairement à l'opinion de certains auteurs, le coefficient de température c_0, positif, résulte de l'adsorption seule du méthylal sur les parois. c_1 dépend de P_m et de la géométrie du compteur. Cet effet additif au-dessus de t_0 est explicable par un dégagement progressif de vapeur d'eau à partir de la surface interne du cylindre de verre. Cette explication s'accorde avec des expériences faites par M. Grenon ([4]). Après chauffage à 240° C et retour à la température ambiante, il n'y a aucune détérioration permanente du palier.

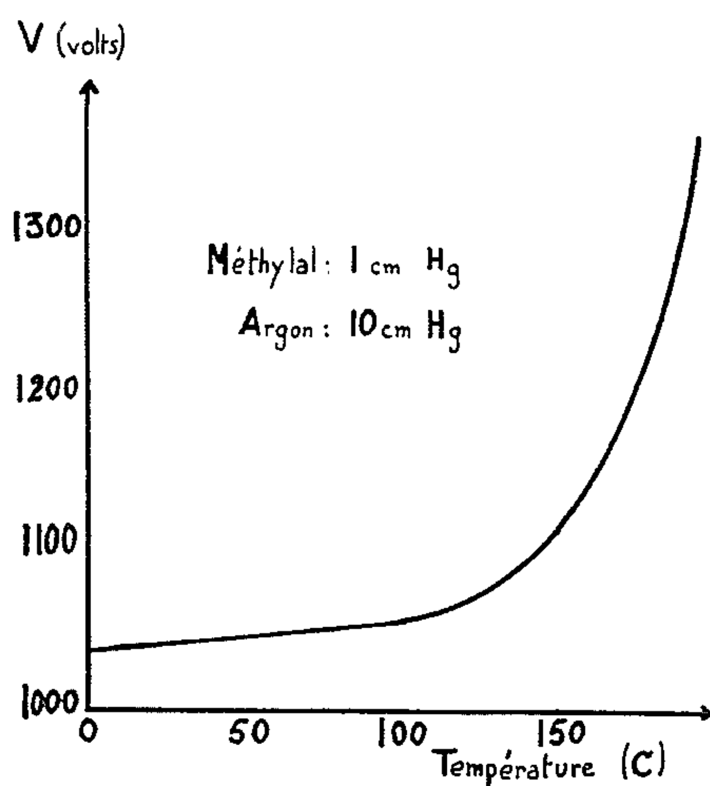


Fig. 1.

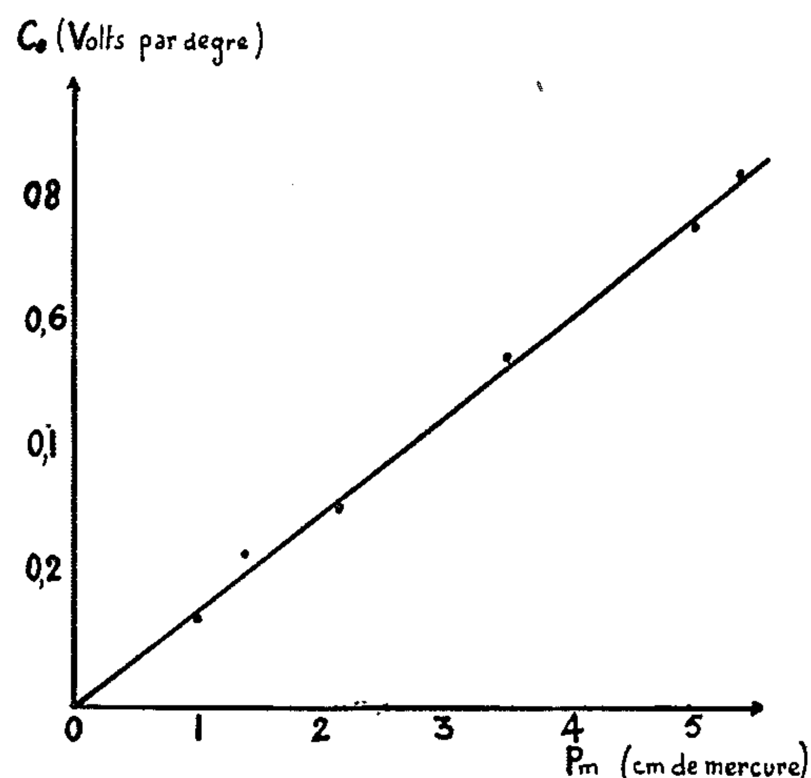


Fig. 2.

2. Pour les remplissages classiques méthylal-argon, la longueur du palier est maximum, en même temps que la pente est minimum, pour une température qui coïncide, aux erreurs expérimentales près, avec t_0. Le rôle néfaste de la vapeur d'eau, source d'ions négatifs, est bien connu et explique l'altération progressive du palier au-dessus de cette température.

3. L'utilisation de vapeur d'éthanol augmente un peu t_0, mais c_0 est plus grand, l'éthanol étant plus condensable que le méthylal. Pour une pression égale à 1 cm de mercure, c_0 est de l'ordre de 0,6 V/degré.

4. Pour ces deux vapeurs, c_0 est plus faible que dans le cas de cathodes internes. A titre d'exemples, $c_0 = 2$ V/degré avec une cathode interne de graphite, pour de l'éthanol sous la pression de 1 cm de mercure, additionné d'argon (9 cm de mercure); $c_0 = 1,1$ V/degré pour une cathode interne de plomb, avec du formiate d'éthyle (1 cm de mercure) et de l'argon (9 cm de mercure).

La robustesse et la faible valeur du coefficient thermique des compteurs à cathode externe les rendent particulièrement intéressants lorsque des

augmentations de température sont à envisager. Un étuvage modéré devrait permettre de les utiliser, sans l'effet parasite observé, à des températures très supérieures à t_0.

RAYONS COSMIQUES. — *Sur les variations diurnes en temps solaire et en temps sidéral des gerbes d'Auger*. Note (*) de MM. **Pierre Auger**, **André Cachon**, Mme **Alice Daudin**, MM. **André Freon** et **Claude Moszkowski**, présentée par M. Louis Leprince-Ringuet.

1. Les enregistrements permanents des grandes gerbes de l'air, obtenus à l'Observatoire du Pic du Midi par Jean Daudin, ont mis en évidence l'existence d'une variation diurne en fonction du temps sidéral d'amplitude 1 à 2 ‰, de forme analogue à celle des bruits radiogalactiques, et susceptible d'être interprétée par le passage de la Voie Lactée au zénith du lieu d'observation (1). Cette interprétation est en accord avec celle de Farley et Storey (2) observant en un lieu de l'hémisphère Sud où le centre galactique passe au zénith.

Étant donné l'importance de la connaissance d'une variation sidérale du rayonnement cosmique pour la recherche de l'origine de ce rayonnement, nous avons poursuivi cette étude afin de préciser les résultats obtenus, et d'essayer de prouver que cette variation ne peut être attribuée à des résidus d'effets atmosphériques, mais est bien d'origine astrophysique.

2. L'étude des ondes diurnes et semi-diurnes en temps solaire (heure du maximum et amplitudes des premier et deuxième harmoniques de Fourier) obtenues en 1954 d'après les enregistrements D 1 (coïncidences doubles d'énergie primaire $\sim 3.10^{14}$ eV) T 1 (coïncidences triples d'énergie $\sim 2.10^{15}$ eV) et D 2 (coïncidences doubles d'énergie $\sim 6.10^{14}$ eV) a été confrontée avec les résultats antérieurs (1).

Pour l'enregistrement D 1 l'accord entre les résultats de 1954 et les précédents est excellent. Pour T 1 malgré la faible précision statistique on constate une avance de la phase et une augmentation de l'amplitude par rapport aux années précédentes; on suppose que, après la suppression de l'effet de température positif d'origine instrumentale, l'effet de température « physique » est devenu légèrement négatif. On conclut comme précédemment que la variation diurne en temps solaire des grandes gerbes est entièrement d'origine atmosphérique. En 1954 comme précédemment les ondes semi-diurnes cosmiques sont en opposition de phase parfaite avec l'onde semi-diurne de pression, l'amplitude correspondant bien à une correction barométrique de 10 % par centimètre de Hg.

(*) Séance du 13 juin 1955.

(1) A. Daudin, *Thèse* 1954.

(2) *Proc. of the Phys. Soc.*, 1954, p. 996.

TABLEAU I.

Premier et deuxième harmoniques des ondes sidérales après correction barométrique.

Années.	Enregis-trement.	Premier harmonique heure max.	amplitude (°/oo.)	Deuxième harmonique heure max.	amplitude °/oo.
1951-52-53...	D 1	20 h 40 m ± 45 m	(1,0 ± 0,2)	5 h 30 m	(0,7 ± 0,2)
1954.........	»	19 h 10 m	0,9	4 h 52 m	1
1951-52-53-54.	»	20 h 22 m ± 30 m	(0,9 ± 0,15)	5 h 20 m	(0,9 ± 0,15)
1951-52-53...	T 1	22 h 10 m ± 1 h 30 m	(1,7 ± 0,7)	7 h 0 m	(1,2 ± 0,7)
1954.........	»	18 h 0 m	2,2	–	–
1951-52-53-54.	»	21 h 22 m ± 1 h 21 m	(1,7 ± 0,6)	7 h 18 m	(0,9 ± 0,6)

La variation diurne de tension des compteurs a été trouvée tout à fait négligeable (0,1 Volt d'amplitude).

Enfin, en temps sidéral, les résultats antérieurs ne sont pratiquement pas modifiés, la précision étant améliorée en conséquence. L'effet de température étant mal connu, la correction correspondante n'a pas été faite, mais elle aurait pour effet d'augmenter l'amplitude sur T 1 et de la diminuer sur D 2, accusant ainsi l'accroissement de l'amplitude pour les grandes énergies.

3° Nous avons donné de nombreux arguments en faveur d'une origine astrophysique pour cette onde sidérale ([1]), cependant les amplitudes des ondes pseudosidérales atmosphériques pouvant atteindre des grandeurs non négligeables, il est nécessaire d'étudier ces effets avec le plus grand soin.

Une autre méthode ([3]) consiste à décomposer l'année sidérale en 2 semestres : si l'origine de la variation est astrophysique, elle restera la même pour les 2 semestres. C'est ce que nous avons essayé de faire, le Tableau II indique les résultats.

TABLEAU II.

Enregistrements 1951-1952-1953-1954.

Premier harmonique des ondes sidérales des grandes gerbes (enregistrement T 1) pour les premier et deuxième semestres avant correction barométrique, ondes sidérales de pression correspondantes et ondes des grandes gerbes, après correction barométrique.

	Nombre de jours.	Grandes gerbes. Maximum.			Amplitude (°/oo).	Pression. Maximum.		Amplitude.
		Avant correction de pression.						
1er semestre.	549	21 h 18 m	± 1 h 8 m	$\Delta\varphi$ = 2 h 32 m	(3,0 ± 0,9)	8 h 8 m	$\Delta\varphi$ = 8 h 16 m	0 mm 19
2e semestre.	464	23 h 50 m	± 1 h 40 m		(2,4 ± 1,0)	16 h 24 m		0 mm 10
		Après correction de pression.						
1er semestre.	549	19 h 46 m		$\Delta\varphi$ = 2 h 20 m	(1,1 ± 0,9)			
2e semestre.	464	22 h 6 m			(2,1 ± 1,0)			

([3]) Cette idée nous a été suggérée par le professeur Danjon.

Tandis que la variation barométrique en temps sidéral varie beaucoup en phase φ et en amplitude, la variation cosmique reste constante dans la limite des erreurs. La précision statistique est encore insuffisante pour que ce résultat soit concluant, il constitue cependant un bon argument supplémentaire en faveur d'une variation sidérale d'origine galactique.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude du système* $As_2O_5 — OK_2 — OH_2$ *à* 20°. Note (*) de MM. **Henri Guérin** et **Cyrille Duc-Maugé**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avons confirmé l'existence des orthoarséniates monopotassique anhydre et bipotassique monohydraté en établissant leur domaine de stabilité et avons caractérisé pour la première fois : le biarséniate monopotassique, l'orthoarséniate bipotassique anhydre, l'orthoarséniate tripotassique heptahydraté et l'arséniate pentapotassique.

Les arséniates de potassium n'ont fait jusqu'ici l'objet d'aucune étude systématique et si l'arséniate monopotassique est bien défini et a donné lieu à différents travaux, les orthoarséniates bipotassique et tripotassique n'ont été que signalés ([1]) et ([2]).

Dans ces conditions, il nous a paru intéressant de procéder, sur le système $As_2O_5 — OK_2 — OH_2$, à une étude comparable à celles déjà effectuées par l'un de nous sur d'autres arséniates.

Les arséniates de potassium se caractérisent toutefois par des solubilités dans l'eau exceptionnellement élevées, variant sensiblement avec la température, de sorte que nous avons dû procéder à la mise en équilibre des ensembles dans un thermostat maintenu à $20° \pm 0,5$.

Les solutions obtenues étaient très denses, certaines dont le poids spécifique dépassait 2 g/cm³ étaient plus denses que l'orthoarséniate tripotassique avec lequel elles étaient en équilibre, leur viscosité généralement très élevée était comparable, dans le cas cité, à celle de la glycérine. Dans ces conditions, les sursaturations étaient fréquentes, les équilibres très longs à s'établir et la séparation des restes et des solutions assez délicate.

L'analyse des solutions basée sur l'iodométrie de l'acide arsénique et la gravimétrie du perchlorate de potassium, d'une part, et la caractérisation des phases solides par la méthode des restes, d'autre part, nous ont permis d'établir le diagramme ci-dessous et de tirer les conclusions suivantes :

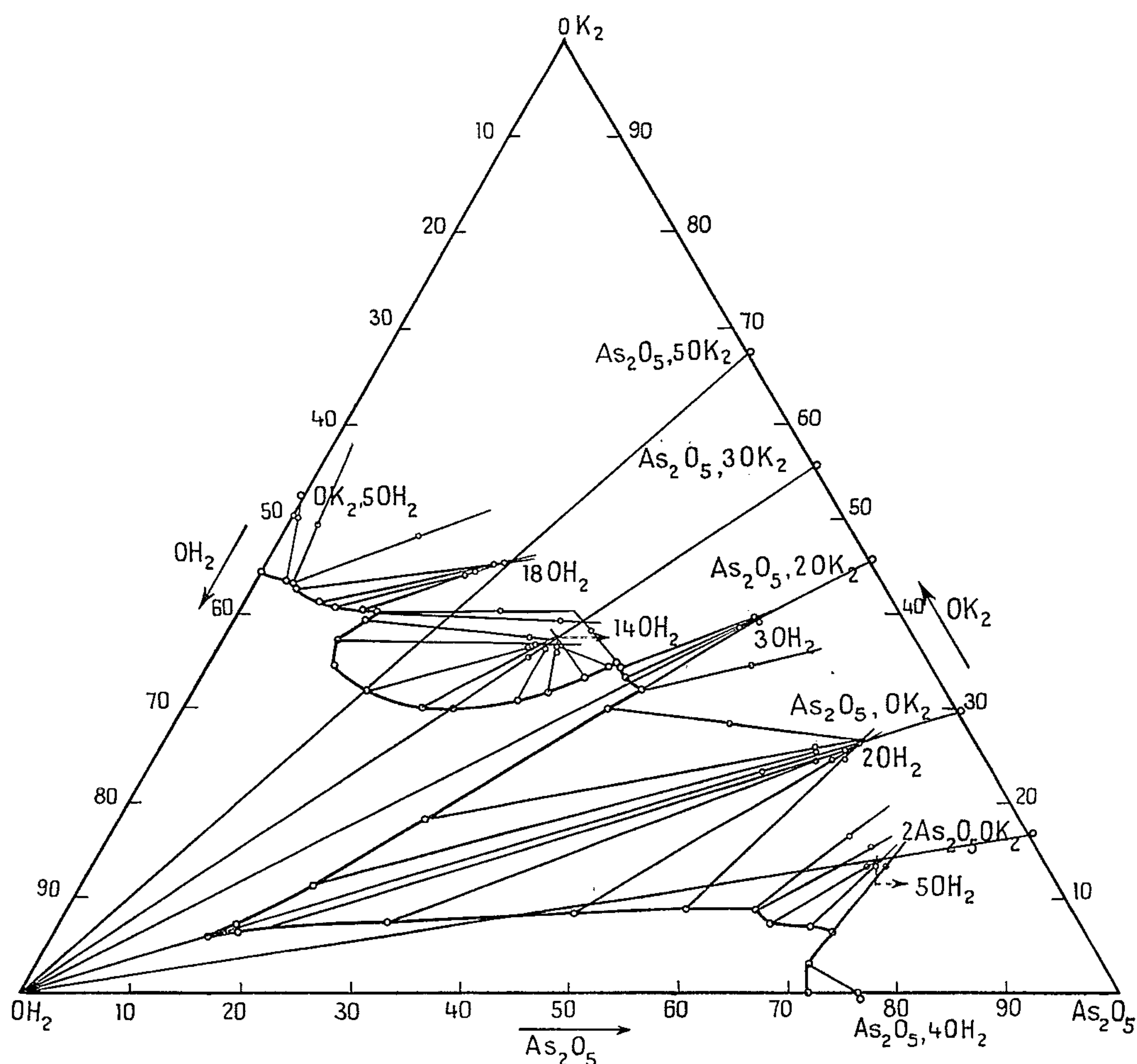
1° Au contact de solutions très acides dont la teneur en As_2O_5 est supérieure à 70 % et pour des teneurs en OK_2 allant jusqu'à 6,7 %, la phase solide est l'hydrate de l'acide arsénique : $As_2O_5 . 4OH_2$.

(*) Séance du 13 juin 1955.

([1]) G. Hoermann, *Dissert. Erlangen*, 1879.

([2]) M. Amadori, *Atti Istit. Veneto*, **73**, 1913-1914, II, p. 1673.

2° Pour des teneurs en As_2O_5 comprises entre 61,5 et 70,5 %, l'arséniate de potassium stable est un sel acide : $2As_2O_5.OK_2.5OH_2$, caractérisé par le rapport $OK_2/As_2O_5 = 1/2$, non signalé jusqu'ici, et qui se présente en gros cristaux vraisemblablement monocliniques. Il est comparable aux arséniates de sodium ([3]), de magnésium ([4]) et de cuivre ([5]) isolés précédemment.



3° L'orthoarséniate monopotassique est anhydre : $As_2O_5.OK_2.2OH_2$ (AsO_4KH_2). Il cristallise dans le système quadratique. Son domaine de stabilité est très étendu. Pour le rapport $OK_2/As_2O_5 = 1$, la courbe des solubilités présente un point singulier très accentué, correspondant à la solubilité de ce sel, soit 28 g pour 100 g d'eau.

([3]) H. Guérin et C. Duc-Maugé, *Bull. Soc. Chim.*, 1953, p. 441.

([4]) H. Guérin, Mlles F. Larèze et P. Mattrat, *Bull. Soc. Chim.*, 1948, p. 1077.

([5]) H. Guérin et R. Mas, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 1615.

4° L'orthoarséniate bipotassique dont nous avons caractérisé deux hydrates, a un domaine très restreint. Le monohydrate $As_2O_5.2OK_2.3OH_2$ ($AsO_4K_2H.OH_2$) stable à 20°, très soluble (426 g pour 100 g d'eau), cristallise en lamelles allongées agissant sur la lumière polarisée. L'arséniate anhydre $As_2O_5.2OK_2.OH_2$ qui s'obtient à partir de solutions sursaturées laissées en présence d'acide sulfurique, est instable à cette température.

5° L'orthoarséniate tripotassique heptahydraté : $As_2O_5.3OK_2.14OH_2$ ($AsO_4K_3.7OH_2$) existe dans un grand domaine de stabilité. Très soluble dans l'eau (438 g pour 100 g d'eau), il cristallise en fines aiguilles agissant sur la lumière polarisée et qui s'altèrent à l'air. Il fond dans son eau de cristallisation à 48,5° d'où il recristallise difficilement.

6° Pour des teneurs en OK_2 supérieures à 40 %, nous avons isolé un arséniate pentapotassique : $As_2O_5.5OK_2.18OH_2$ qui se présente en gros cristaux vraisemblablement cubiques, s'altérant rapidement à l'air et qui fondent vers 50°. Rappelons que dans le cas des arséniates de cuivre, nous avions déjà préparé un sel caractérisé par un rapport $OCu/As_2O_5 = 5$ [6].

En résumé, nous avons confirmé l'existence des orthoarséniates monopotassique et bipotassique monohydraté en établissant leurs domaines de stabilité et nous avons caractérisé pour la première fois les sels suivants : le biarséniate monopotassique ou arséniate acide de potassium, l'orthoarséniate bipotassique anhydre, l'orthoarséniate tripotassique heptahydraté et l'arséniate pentapotassique.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Forme des courbes de traction de monocristaux d'aluminium raffiné.* Note de MM. **Bernard Jaoul** et **Paul Lacombe**, présentée par M. Pierre Chevenard.

Les courbes de traction de monocristaux d'aluminium raffiné ont, pour toutes les orientations, une première partie à concavité tournée vers le haut, puis, après un point d'inflexion, la courbe reprend une forme parabolique normale. Le cisaillement au point d'inflexion est indépendant de l'orientation mais le glissement correspondant varie dans de larges limites et est fonction uniquement de la géométrie de la déformation.

Au cours de la déformation plastique d'un polycristal, la consolidation change de nature après un allongement ε_p correspondant au « point de transition » [1]. Pour des allongements inférieurs à ε_p, la consolidation est principalement intergranulaire et varie en fonction de la grosseur du grain : plus celle-ci est forte, plus les courbes sont plates [2] et dans le cas du monocristal,

---

(6) H. Guérin et C. Duc-Maugé, *Bull. Soc. Chim.*, 1952, p. 518-519.

(1) C. Crussard et B. Jaoul, *Rev. Metall.*, 47, n° 8, 1950, p. 589.

(2) B. Jaoul et C. Crussard, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 700.

le début de la courbe de traction a sa concavité tournée vers le haut; ce phénomène de glissement facile a été observé sur de nombreux métaux et signalé par divers auteurs ([3]) ([4]) qui concluent qu'il existe seulement si deux systèmes de glissement n'interviennent pas simultanément. Au-delà du point de transition, l'augmentation de consolidation est d'origine intracristalline ([5]) et la forme de la courbe devient indépendante de la grosseur du grain.

Nous avons étudié les propriétés du point d'inflexion et la forme de la première partie des courbes de déformation avec des cristaux d'aluminium raffiné (99,99 %) de diverses orientations, préparés après usinage par la méthode de l'écrouissage critique.

Toutes les courbes que nous avons obtenues, *même celles qui correspondaient à une orientation permettant un double glissement dès l'origine, présentent le phénomène de glissement facile*; mais l'étendue de ce premier domaine varie dans de larges limites : le glissement au point d'inflexion γ_i a des valeurs comprises entre 1,4 et 8 %. Par contre, *le cisaillement au point d'inflexion τ_i est indépendant de l'orientation* (comme le cisaillement critique τ_0), sauf pour les éprouvettes dont l'axe est voisin de (111) : pour une série de cristaux préparés dans les mêmes conditions, les différences sont inférieures à 5 %. Pour l'Al 99,99 %, nous avons obtenu en moyenne : $\tau_i = 260.10^5$ dynes/cm², soit 260 g/mm² (et $\tau_0 = 85$ g/mm²).

La figure 1 représente la forme des courbes $\tau = f(\gamma)$ pour des éprouvettes de diverses orientations ([6]). Le glissement facile est peu accentué pour les éprouvettes dont l'axe est situé sur la zône (100)-(111) du cristal, mais il existe et la consolidation n'a jamais une allure parabolique dès la limite élastique ([3]), ([4]).

L'enregistrement des courbes sur la micromachine Chevenard permet une observation très fine de leur forme et nous avons pu les classer en deux groupes d'après l'allure du début de la déformation plastique : *a*. Courbes présentant une limite élastique franche, se traduisant même par un petit crochet (*fig.* 2*a*) : c'est le cas des éprouvettes se déformant avec deux systèmes de glissement; *b*. Courbes à limite élastique arrondie (*fig.* 2*b*) correspondant au cas ou il n'y a qu'un seul système de glissement et des bandes de pliage.

L'observation au microscope optique de la géométrie de la déformation montre que le glissement au point d'inflexion est uniquement fonction de la répartition des systèmes de glissement actifs. Les cristaux présentant un double glissement donnent : $\gamma_i < 2$ %, tandis qu'avec les cristaux se déformant avec

---

([3]) K. LUCKE et H. LANGE, *Z. Metallk.*, 43, 1952, p. 55.

([4]) F. D. ROSI, *J. Metals*, 6-9, 1954, p. 1009.

([5]) B. JAOUL, *Pub. du Minis. de l'Air*, n° 290, 1954, p. 46.

([6]) On remarque que γ_i n'est pas seulement fonction de l'orientation : courbes n°s 61, 31 et 67.

un seul système de glissement et des bandes de pliage γ_i est compris entre 5 et 8 %, les plus fortes valeurs correspondant au cas où les bandes sont les plus désorientées. Entre ces deux types extrêmes, les cristaux se déforment avec un système principal et un système secondaire, même si ce dernier est peu favorisé et plus la contribution du deuxième est importante, plus γ_i est faible. D'autre

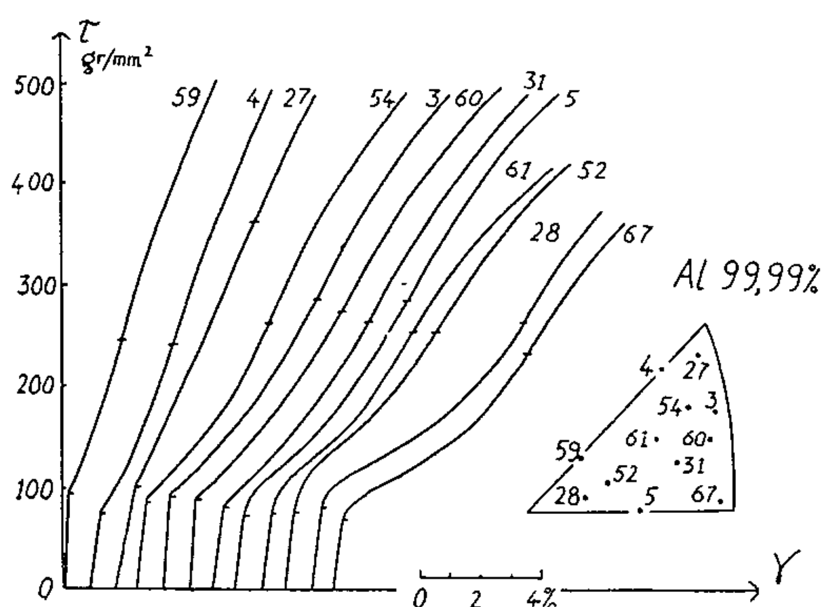


Fig. 1.

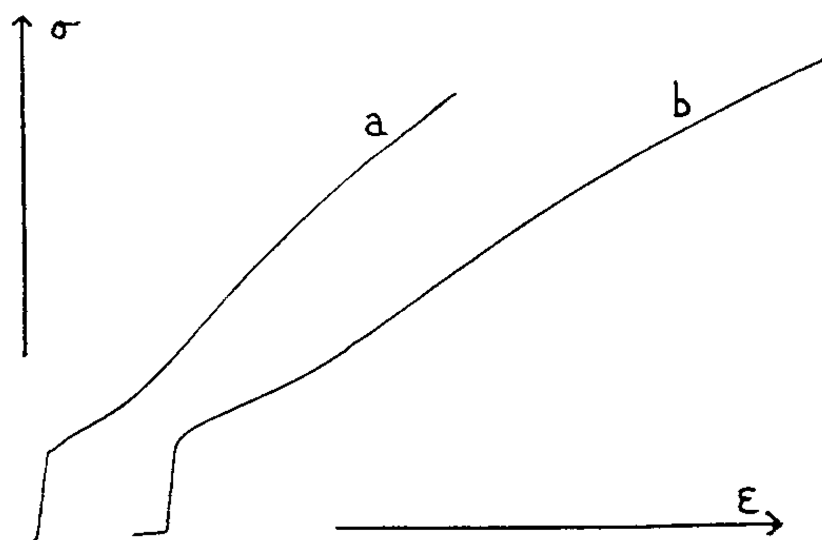


Fig. 2.

Fig. 1. — Courbes de déformation rapportées au cisaillement τ et au glissement γ dans le plan et la direction de glissement (7).

Fig. 2. — Les deux types de limite élastique des monocristaux d'aluminium raffiné.

part, ces glissements secondaires se développent dès le début de la traction et leur participation à la déformation totale reste, au cours de la déformation, proportionnelle à celle du glissement principal. De même, les bandes de pliage apparaissent dès le début de la déformation. Cela explique que la géométrie de la déformation ultérieure ait une influence sur la forme de la limite élastique.

On ne peut donc pas attribuer l'augmentation de la vitesse d'écrouissage après une certaine déformation à l'apparition d'un second système de glissement ou de bandes de pliage. Ceux-ci, en effet, se développent sans discontinuité dès le début de la déformation et leur importance est seule responsable de l'allure de la consolidation.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur l'évolution de la structure d'un alliage type* Ni-Cr 80/20 *modifié tenace à chaud.* Note de M. **Jack Manenc**, présentée par M. Pierre Chevenard.

Dans une précédente Note (1) j'ai donné les premiers résultats d'une étude aux rayons X de l'évolution structurale d'un alliage nickel-chrome 80/20 addi-

(7) Nous avons observé des glissements sur des plans dans lesquels le cisaillement avait la valeur $\tau_2 = 0,22\,\sigma$, alors que le cisaillement dans le plan principal était $\sigma_1 = 0,48\,\sigma$, σ étant la tension axiale appliquée.

(1) J. Manenc, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1817.

tionné de titane et d'aluminium, durant les revenus de longues durées à des températures comprises entre 650 et 900° C. La structure de l'alliage aux premiers stades du revenu était caractérisée par l'apparition de *raies satellites* sur les diagrammes Debye-Scherrer. Pour préciser la cause d'un tel phénomène j'ai cherché à localiser, dans l'espace réciproque des cristaux de la matrice, la position des satellites.

J'ai fait pour cela des diagrammes de cristaux oscillants, en rayonnement monochromatique. Les taches de Bragg montrent que chaque nœud du réseau réciproque est bordé de deux satellites, situés dans la direction qui le joint au centre.

Ces nœuds satellites sont disposés symétriquement de part et d'autre du nœud du cristal. Leur largeur est notable dans la direction du centre, mais n'excède pas celle du nœud du cristal dans les autres directions.

Lorsque l'alliage est suffisamment revenu pour donner des précipités résolus au microscope électronique et des taches de diffraction correspondant à la phase précipitée, ces dernières sont situées dans la direction du centre du réseau réciproque du cristal de la matrice, mais d'un seul côté. En effet les précipités se présentent alors sous forme de petits cubes de même orientation que le réseau du cristal ([2]) et de composition voisine de Ni_3Al, donnant sur les diagrammes Debye-Scherrer des *raies de surstructure* caractéristiques de cette phase. La disposition des nœuds satellites donne à penser qu'aux premiers stades du revenu on a affaire à cette même forme. Les premiers diagrammes Debye-Scherrer avaient été obtenus à l'aide d'un tube à anticathode de chrome pour éliminer la fluorescence de ce même constituant de l'alliage, mais les diagrammes ne comportaient que trois raies. Il était difficile de comparer l'écartement des raies satellites par suite du dédoublement de λK_{α_1}, λK_{α_2}. J'ai obtenu une nette amélioration en utilisant le rayonnement λK_{α_1} du cuivre. Cette longueur d'onde plus courte donne deux ordres de réflexion pour les plans cristallographiques (111) et (100) parmi d'autres et son intensité est très grande. L'élimination de λK_{α_2} a été obtenue par le réglage du foyer du tube à rayons X ainsi que du monochromateur. Cette méthode supprime l'incertitude due à la superposition des effets du doublet.

J'ai mentionné dans un tableau les chiffres qui mesurent de l'écartement des raies satellites, sans tenir compte de leur position par rapport à la raie de la matrice, pour l'alliage revenu pendant 300 h à 650° après hypertrempe à l'air depuis la température de remise en solution, soit 1080°. Il comporte les chiffres obtenus avec le chrome et le cuivre. La mesure de $\Delta\theta$ est très imprécise par suite de la largeur et de la faible intensité des raies : les résultats ne peuvent être considérés que comme un ordre de grandeur. Ils montrent cependant que l'écartement n'est pas simplement proportionnel à $\text{tg}\,\theta$, mais que, pour les deux

([2]) Y. Baillie et P. Gilles, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1430.

premiers ordres d'une même direction cristallographique, ils correspondent à un écartement sensiblement constant dans l'espace réciproque.

(*hkl*).	(111).	(111).	(200).	(200).	(220).	(311).	(222).	(400).	(331).	(420).
Anticathode......	Cr	Cu	Cr	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu
$K\Delta\theta$............	1,0	0,6	1,4	0,8	0,9	1,1	1	1,5	2,1	3
$\frac{K\Delta\theta}{\text{tg}\,\theta}$............	1,55	1,5	1,7	1,8	1,1	1,1	0,83	0,88	0,75	0,8
$\frac{K\Delta\theta(N)^{\frac{1}{2}}}{\text{tg}\,\theta}$........	2,7	2,6	3,4	3,6	3,2	3,3	2,9	3,4	3,3	3,6

θ, angle de Bragg; $N = h^2 + k^2 + l^2$; $K = 2.10^{-2}$.

Nous sommes en présence d'un phénomène qui *ne peut s'expliquer simplement comme une variation de paramètre entre phases bien séparées*. Nous devons toutefois écarter l'interprétation basée sur les résultats de V. Daniel et H. Lipson (3) valables uniquement pour une répartition en lamelles.

CHIMIE NUCLÉAIRE. — *Portée des isotopes* ^{32}P *et* ^{35}S *projetés lors des réactions nucléaires* $^{32}S(n, p)^{32}P$ *et* $^{34}S(n, \gamma)^{35}S$. Note de M. **Jules Pauly**, présentée par M. Frédéric Joliot.

De fines suspensions de S dans l'eau sont irradiées aux neutrons, et ^{32}P projeté dans la phase liquide est extrait avec des rendements pouvant atteindre 75 %. Pour ^{35}S l'énergie des atomes subissant le recul est faible, et cet isotope ne franchit pas la surface des grains. Les portées des trajectoires sont déterminées pour ^{32}P et ^{35}S.

Dans une Note précédente (1) nous avons décrit un procédé de préparation de ^{30}P consistant à irradier avec des photons une suspension de P rouge dans de la tétraline et à recueillir dans la phase liquide le radiophosphore projeté lors de la réaction nucléaire.

Nous nous proposons maintenant d'irradier aux neutrons, du soufre finement divisé, mis en suspension dans l'eau, de façon à produire les réactions $^{32}S(n, p)^{32}P$ et $^{34}S(n, \gamma)^{35}S$. Seuls les noyaux de ^{32}P sont projetés avec assez d'énergie, et l'on peut supposer qu'ils traversent facilement la surface des grains de soufre. Il doit alors être possible de recueillir dans la phase liquide ^{32}P à peu près exempt de ^{35}S.

Une première suspension de S est obtenue par action de SH_2 sur SO_2 dissous dans l'eau. Elle est concentrée dans un ultrafiltre en collodion et purifiée par dialyse. Après irradiation à la pile de Châtillon, le soufre est séparé par filtration sur lévilite; il est attaqué ensuite avec un mélange de HCl et de NO_3H fumant (1:3), et, après addition d'entraîneurs, ^{32}P et ^{35}S sont précipités sous

(3) *Proc. Roy. Soc.*, **181**, 1943, p. 368.

(1) J. Pauly et P. Süe, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 2226.

forme de phosphate ammoniacomagnésien et de sulfate de baryum. Le filtrat est oxydé par Br_2, et les deux radioéléments sont isolés de la même façon. Les activités des différents précipités sont mesurées; elles permettent de déduire le rendement de l'extraction de ^{32}P qui est de $R = {}^{32}P$ en solution/^{32}P total = 35 %. L'observation de la suspension au microscope montre que le rayon (r) des grains de S est égal à 0,8 μ. La portée (p) du recul peut alors être calculée [1] : $p = 4Rr/3 = 0,37$ μ.

L'activité de ^{35}S étant trop faible pour pouvoir être mesurée avec précision, une suspension plus concentrée (0,1 gS/cm³) a été préparée en broyant du soufre avec de l'eau contenant de la dextrine. Elle est ensuite traitée comme précédemment, et les résultats des mesures sont donnés dans le tableau. Ils montrent qu'une faible quantité de soufre (0,15 mg par cm³ de suspension) est passée en solution à la suite d'une légère oxydation qui a d'ailleurs été signalée par de nombreux auteurs [2].

	Solide (1 cm³ de suspension = 100 mg S).	Liquide (1 cm³ de suspension = 0,15 mg S dissous).
Activité de ^{32}P	3 350 impulsions/mn	1 140
Activité de ^{35}S	880 »	3,6
$\frac{^{32}P}{^{35}S}$	3,8	320

Pour les deux radioéléments l'activité par milligramme de soufre est beaucoup plus importante en solution (7 600 pour ^{32}P et 24 pour ^{35}S) que dans la phase solide (33,5 pour ^{32}P et 8,8 pour ^{35}S), et cet enrichissement est plus grand pour ^{32}P que pour ^{35}S. Ainsi le liquide contient du radiophosphore presque pur avec seulement 0,3 % de ^{35}S. Pour l'extraction de ^{35}S le rendement $R = 0,26$ % est environ 100 fois plus petit que celui de ^{32}P égal à 25 %.

Comme dans une suspension donnée p est proportionnel à R, le résultat obtenu précédemment pour ^{32}P ($p = 0,37$ μ) permet de calculer la portée du recul de ^{35}S qui est de $p = 0,0035$ μ. Cette valeur, à l'échelle des dimensions moléculaires, est du même ordre de grandeur que celle déterminée par W. Buser et P. Graf [3] dans la réaction $^{55}Mn(n, \gamma)^{56}Mn$.

En utilisant maintenant des neutrons rapides ($W_{max} = 11,0$ MeV) obtenus en bombardant Be aux deutons du cyclotron du Collège de France, une suspension fine de soufre dans l'eau ($r = 0,6$ μ) a été irradiée, de façon à effectuer la réaction (n, p). Les activités obtenues sont faibles, mais il est possible de voir que le rendement de l'extraction de ^{32}P est voisin de 75 %. La portée du recul est de 0,65 μ pour une énergie maximum des atomes de ^{32}P, évaluée par calcul, égale à 1,22 MeV.

---

(2) MOISSAN, *Comptes rendus*, 137, 1903, p. 547.

(3) *Angew. Chem. Deutschl.*, 66, fasc. 10, 1954, p. 277.

Toutes ces expériences s'expliquent par la projection des atomes radioactifs formés lors de la réaction nucléaire. Il ne peut s'agir en effet d'une diffusion de ^{32}P vers la surface des grains de soufre, car les rendements d'extraction ne varient pas, si la suspension est abandonnée, après irradiation, pendant deux semaines avant d'être traitée. D'autre part en laissant en contact, pendant une semaine, avec de l'eau, du soufre bombardé avec des neutrons, aucune activité ne passe dans la phase liquide. Cependant, comme nous avons pu l'observer, si le soufre est broyé avec des billes de verre, les grains solides sont écrasés, et le radiophosphore pénètre dans l'eau en proportion importante : 76 % après 15 jours et 92 % après 23 jours de broyage.

CHIMIE MINÉRALE. — *Le système binaire oxyde de lithium-anhydride borique.* Note (*) de MM. **Antoine-Pierre Rollet** et **Roger Bouaziz**, présentée par M. Louis Hackspill.

L'étude des équilibres liquide-solide de ce système montre l'existence de cinq borates : l'orthoborate $B_2O_3.3Li_2O$, le borate $2B_2O_3.3Li_2O$, le monoborate $B_2O_3.Li_2O$, le diborate $2B_2O_3.Li_2O$, le triborate $3B_2O_3.Li_2O$. Seuls le mono et le diborate ont une fusion congruente. Ils ont déjà été mis en évidence par Ribaud. Les autres sont nouveaux. Deux autres phases solides se manifestent encore, dont l'une est probablement un tétraborate.

Le système binaire Li_2O-B_2O_3 a déjà fait l'objet d'une étude par Ribaud (1) qui a mis en évidence deux borates à fusion congruente : les mono et diborate. La technique utilisée par cet auteur (analyse thermique différentielle par refroidissement) s'est heurtée dans certaines régions à des difficultés de cristallisation que l'introduction de germes n'a pas permis de surmonter.

Nous avons repris l'étude du binaire en utilisant l'analyse thermique par courbes d'échauffement. Après le refroidissement qui procure les germes, un recuit plus ou moins prolongé assure la cristallisation. Cette méthode a déjà été appliquée par l'un d'entre nous (2) au système K_2O-B_2O_3. Les résultats obtenus sont portés en fonction de la composition moléculaire sur un diagramme d'équilibre (*figure*). L'intervalle de composition étudié s'étend de 23 (3) à 98 % (mol B_2O_3 %). D'une manière générale les mélanges sont faits à partir du monoborate anhydre et de l'oxyde de lithium ou de l'anhydride borique. La cristallisation est aisée en dessous de 68 %. Au-delà, elle devient de plus en plus difficile et nécessite des recuits prolongés : un mois dans certains cas.

Les borates qui se manifestent avec une fusion congruente sont le monoborate : $B_2O_3 \approx Li_2O$ et le diborate $2B_2O_3.Li_2O$. Tous deux ont été mis en

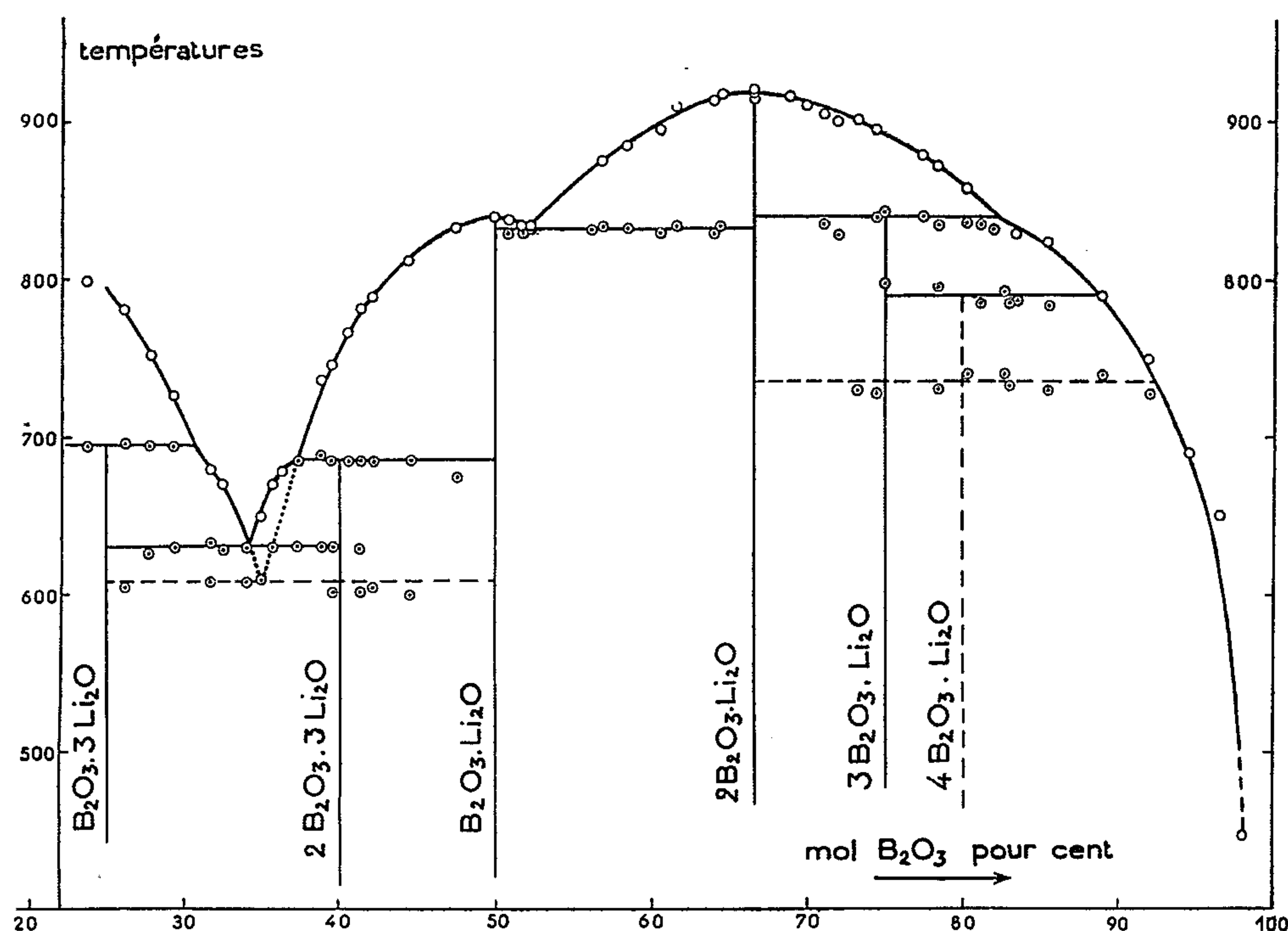
(*) Séance du 13 juin 1955.

(1) *Courbes de fusion des borates de lithium*, Paris, 1909.

(2) A.-P. Rollet, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 1763, et 202, 1936, p. 1863.

(3) L'attaque du platine a gêné l'étude des mélanges situés en-deçà de 23 %.

évidence par Ribaud. Le monoborate fond à 840°, le diborate à 915°. Le diagramme de rayons X de ce dernier corps est identique à celui que donne après déshydratation, le diborate hydraté obtenu par voie humide ([4]).



L'orthoborate $B_2O_3.3Li_2O$ cristallise en fines aiguilles mais se décompose à 695° avant de fondre. Le borate $B_2O_3.2Li_2O$ ne s'est jamais manifesté, même après recuit prolongé; par contre un borate de formule $2B_2O_3.3Li_2O$ se présente en cristaux polyédriques de 2 ou 3 mm. Il se décompose aussi avant de fondre (685°). Ce composé ne se forme pas toujours; un eutectique métastable apparaît alors à 610°.

Dans l'intervalle de composition 67-80 % le diborate cristallise souvent seul. De belles aiguilles longues de quelques millimètres se développent dans la masse vitreuse. Les courbes d'échauffement ne donnent qu'un seul accident celui de la fin de fusion. Dans d'autres cas on observe un palier entre 835 et 845°; l'aspect de la masse est alors différent : blanc mat et finement cristallisé. Le maximum de ce palier se situe à 75 %. Il s'agit d'un triborate : $3B_2O_3.Li_2O$.

La portion de droite du diagramme est compliquée par l'apparition d'autres phases solides qui font apparaître trois paliers en dessous de la transition du triborate. Deux de ces paliers se montrent fréquemment l'un à 790°, l'autre

([4]) A.-P. Rollet et R. Bouaziz, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1104.

à 730°. Le premier correspond à un équilibre stable; il est suivi par le palier de transition du triborate. Son importance est maximum aux environs de la composition 80 %, ce qui conduit, mais sans grande précision, à un tétraborate $4B_2O_3.Li_2O$.

Le palier 730 semble appartenir à un équilibre métastable. Il se manifeste dans l'intervalle 74-92 %; il est déjà notable à 74 %. En général après ce palier on observe simplement une fin de fusion située sur la branche de liquidus du diborate. La phase solide indéterminée qui correspond au palier de transition 730° cristallise avec augmentation de volume.

Le tableau suivant donne les coordonnées des points caractéristiques du diagramme :

Mol B_2O_3 %.	t°.	Phases solides.	
30,5..........	695	Li_2O (?)-$B_2O_3.3Li_2O$	transition
34............	630	$B_2O_3.3Li_2O$-$2B_2O_3.3Li_2O$	eutectique
37,5..........	685	$2B_2O_3.3Li_2O$-$B_2O_3.Li_2O$	transition
52,5..........	833	$B_2O_3.Li_2O$-$2B_2O_3.Li_2O$	eutectique
82............	840	$2B_2O_3.Li_2O$-$3B_2O_3.Li_2O$	transition

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la condensation de l'acide phénylpyruvique avec la para-méthylacétophénone.* Note (*) de MM. **Paul Cordier** et **Johan Kristensen**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'acide phénylpyruvique se condense équimoléculairement avec la *p*-méthylacétophénone, en milieu alcalin hydroalcoolique en donnant un acide α-alcool γ-cétonique comme cela a lieu avec l'acétophénone. Sous l'action de l'acide chlorhydrique en milieu acétique à chaud il se forme surtout, à côté de faibles quantités d'acide γ-cétonique éthylénique, une lactone éthylénique. L'hydrogénation par le borohydrure de potassium de cet acide α-alcool γ-cétonique conduit à un acide α.γ-alcool facilement lactonisable.

Dans le but d'apporter un complément à l'étude de la réactivité de l'acide phénylpyruvique vis-à-vis des cétones à groupement méthyle ([1]) nous avons examiné le comportement du sel de sodium de cet acide α-cétonique avec la para-méthylacétophénone.

La réaction s'effectue équimoléculairement en milieu hydroalcoolique en présence de potasse. A la température ordinaire elle est plus lente que dans le cas de l'acétophénone et le rendement est inférieur. Par contre, en opérant à froid, à une température proche de 0°, on obtient la précipitation du sel de l'acide de condensation, ce qui améliore considérablement le rendement.

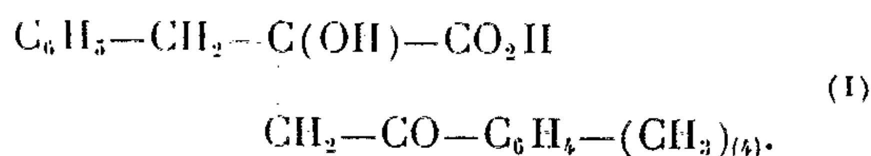
On met donc en présence une molécule de phénylpyruvate de sodium, une

(*) Séance du 13 juin 1955.

([1]) P. Cordier, *Comptes rendus*, **202**, 1936, p. 1440; **205**, 1937, p. 918, et **225**, 1947, p. 330.

molécule de para-méthylacétophénone et une molécule de potasse. La concentration en alcali libre étant environ de 1,5 %. On abandonne 4 à 5 jours à la glacière. Le précipité formé est recueilli et dissous dans l'eau. Par acidification on obtient un composé renfermant quelques traces d'acide phénylpyruvique. On le purifie par cristallisation dans l'alcool dilué. Rendement 50 %.

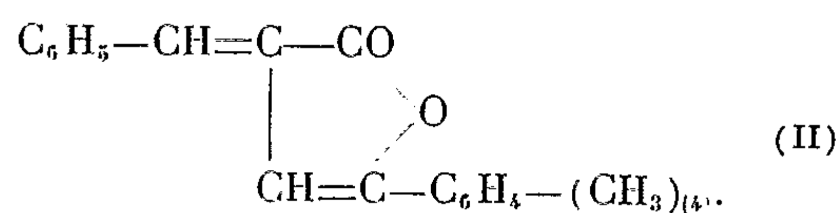
Cet acide de condensation, F 142°, répond à la structure (I) :



L'analyse centésimale est en accord avec cette constitution; son poids moléculaire déterminé par acidimétrie est de 298,8 (théorie 298) et par la méthode cryoscopique de Rast : 302,8. Semicarbazone F 208°, dinitro-2.4 phénylhydrazone : F_{inst} 148°. Avec les réactifs de Berg et d'Uffelmann on obtient une coloration jaune paille caractéristique des acides α alcools.

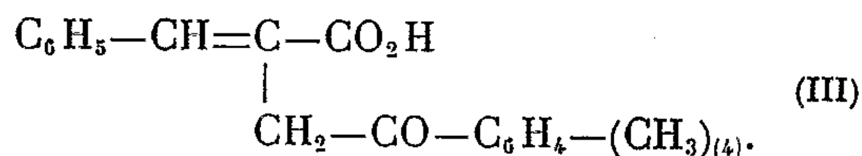
Cet acide α alcool γ cétonique, peu stable en milieu alcalin, est rapidement décomposé à chaud en régénérant la cétone et l'acide cétonique.

Sous l'action de l'acide chlorhydrique en milieu acétique, au bain-marie bouillant, ce composé conduit à une lactone éthylénique, F 138°, de structure (II) :



Lors de la purification de cette dernière dans l'alcool à 95° à ébullition, nous avons également isolé, par dilution aqueuse de la solution alcoolique, un composé neutre F 73°. Devant la similitude de comportement de ce produit vis-à-vis de divers réactifs nous avons pensé tout d'abord être en présence d'une lactone isomère ou d'une forme cristalline différente de la précédente ([2]). Mais en définitive divers essais, dont l'analyse centésimale, montrent qu'il s'agit de l'ester éthylique de l'acide éthylénique correspondant.

Par dilution par l'eau du filtrat acétique, duquel on a séparé la lactone ci-dessus, on obtient l'acide éthylénique, F 166°, de constitution (III) :



Cet acide éthylénique est également obtenu par hydrolyse de la lactone F 138°, en milieu sodique alcoolique, à chaud.

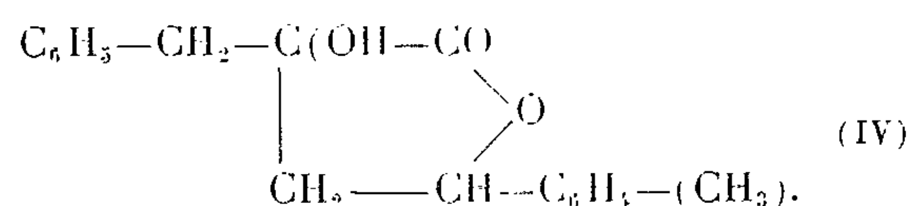
Nous retrouvons donc ici une forte analogie avec les produits isolés lors de

---

([2]) P. Cordier, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 151.

l'étude des composés issus des condensations de l'acide phénylpyruvique avec l'acétophénone et la benzylméthylcétone ([3]).

L'hydrogénation de l'acide α-alcool γ-cétonique effectuée soit par l'hydroborure de potassium, en milieux aqueux bicarbonaté, soit catalytiquement en présence de Ni de Raney, nous conduit au même acide di-alcool rapidement lactonisable. La lactone obtenue, F 118°, répond analytiquement à la structure (IV) :



Elle est rapidement hydrolysée par la soude diluée. Contrairement à l'acide α-alcool γ-cétonique initial, l'α-γ-dihydroxyacide obtenu est très stable vis-à-vis des alcalis et ne se dédouble pas avec formation d'acide phénylpyruvique.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Oxydation des disazoïques dérivés des bases méthylènes hétérocycliques.* Note de Mlle **Marie-Thérèse Le Bris** et M. **Henri Wahl**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'oxydation nitrique des disazoïques dérivés des bases méthylènes hétérocycliques conduit à des substances incolores, cristallisées, dont les propriétés et la composition sont différentes de celles des sels de tétrazolium.

Dans de précédentes Communications ([1]), nous avons montré que les colorants (A), obtenus par copulation des sels de diazonium sur les bases méthylènes hétérocycliques [méthylène-2 méthyl-1 benzothiazoline en particulier : X=S dans (A)], constituent une classe de disazoïques étroitement apparentés aux formazanes (B). Comme ces derniers, ils donnent notamment des complexes métalliques bien définis et cristallisés. Or, une des propriétés caractéristiques des formazanes est leur oxydation facile en sels de tétrazolium incolores (C), qui régénèrent par réduction les produits colorés de départ. Cette réaction réversible a trouvé d'importantes applications biologiques.

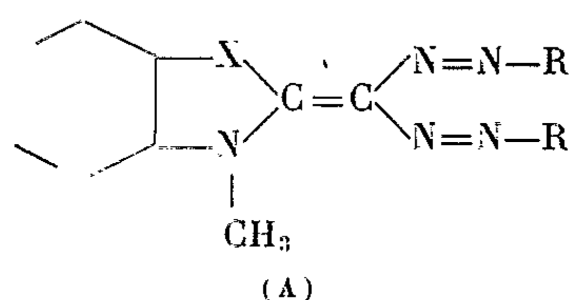
Il était intéressant, à ce point de vue, de poursuivre l'étude comparative de nos disazoïques et des formazanes. Cependant les premiers essais ont montré que, en opérant dans les conditions classiques, c'est-à-dire avec des agents tels que le tétraacétate de plomb ou le nitrite d'isoamyle,

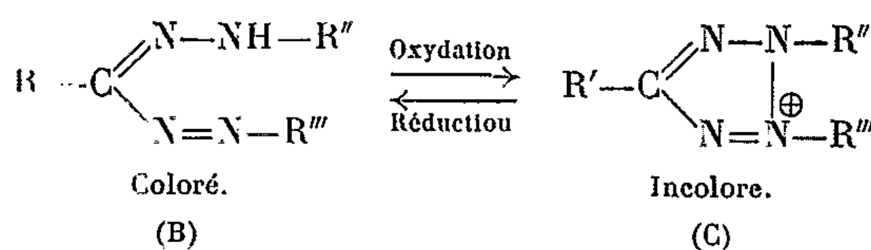
---

([3]) P. Cordier, *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 1440 et 225, 1947, p. 330.

([1]) H. Wahl et M.-T. Le Bris, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 631; 235, 1952, p. 1405; 236, 1953, p. 294; Wahl et Le Bris, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, p. 248; Wahl, *Ibid.*, 1954, p. 251; Wahl et Le Bris, *Ibid.*, 1954, p. 587.

il faut, pour décolorer nos produits, des quantités d'oxygène très supérieures aux prévisions, et qu'il est difficile d'arriver à des produits purs et cristallisés. Ces observations nous ont conduits à rechercher un autre agent d'oxydation, et nous avons eu la surprise de constater que l'acide nitrique concentré décolore rapidement les disazoïques en question en formant des composés incolores, facilement cristallisables.





A titre d'exemple, voici, dans le cas de la *bis*-(chloro-4′ phénylazo) méthylène-2 méthyl-1 benzothiazoline, le mode opératoire le plus avantageux : dans une fiole cylindroconique, on mélange lentement 25 g de colorant avec 40 cm³ d'acide nitrique à 40° Bé; il se produit immédiatement un abondant dégagement de vapeurs nitreuses. Lorsque la réaction est calmée, on porte la fiole au bain-marie jusqu'à ce que la solution soit devenue limpide et incolore. Après refroidissement, on dilue dans 1 l d'eau froide. Le précipité blanc jaunâtre qui se forme est filtré et lavé à l'eau. Le rendement en produit brut est de 28 g. Pour la cristallisation 5 g de substance sont dissous dans 25 cm³ d'alcool; on refroidit et ajoute peu à peu 50 cm³ d'éther et laisse plusieurs heures dans la glace. On recueille ainsi 4 g de très beaux cristaux blancs qui fondent en se décomposant à 245°.

Le tableau ci-après indique les caractères et les données analytiques correspondant aux produits préparés.

La réaction globale consiste essentiellement en la fixation de 4 atomes d'oxygène par molécule de colorant. Les composés incolores ainsi obtenus sont à peu près insolubles dans l'eau pure, mais solubles en milieu très acide. Des colorations différentes de celles des produits de départ se produisent sous l'action des réducteurs et, plus rapidement et plus intensément encore, sous celle des alcalis en solution alcoolique. Ni l'analyse, ni les propriétés de ces composés ne correspondent à celles des sels de tétrazolium attendus, et nous poursuivons nos efforts en vue d'élucider la nature de ces produits.

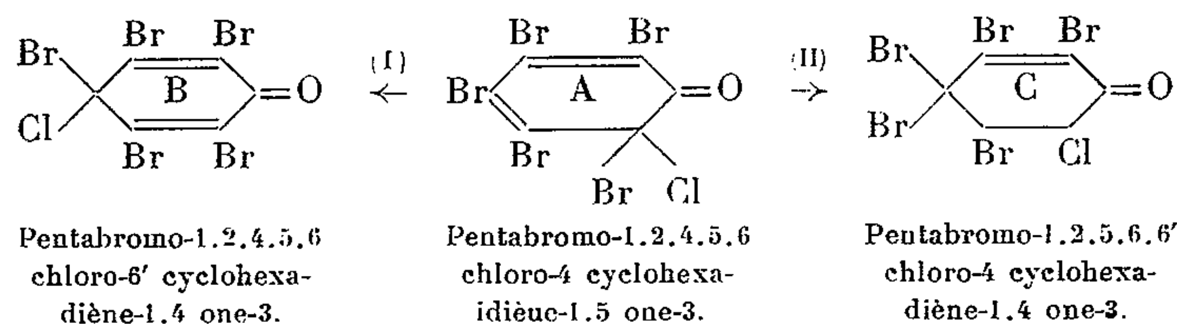
Disazoïques.		Produits d'oxydation.						
Amine diazotée et copulée.	Formule.	Formule brute.	Solvant. Aspect.	P. F. (°C).	Coloration dans la soude alcoolique.	Analyses.		
Aniline.....	$C_{21}H_{17}N_5S$ $R = C_6H_5$ $X = S$ } dans A	$C_{21}H_{19}O_4N_5S$	Alcool/ éther aiguilles	230	Rouge-groseille	C 57,57 N 16,03	H 4,45 S 7,13	O (*) 13,72
p-chloro-aniline ...	$C_{21}H_{15}N_5SCl_2$ $R = p.\text{-}Cl{-}C_6H_5$ $X = S$	$C_{21}H_{17}O_4N_5SCl_2$	Alcool/ éther bâtonnets	245	Rouge-violacé	C 48,91 N 13,44	H 3,20 S 6,40	O 12,33 Cl 13,0
p-nitro-aniline ...	$C_{21}H_{15}O_4N_7S$ $R = p.\text{-}NO_2C_6H_5$ $X = S$	$C_{21}H_{17}O_8N_7S$	NO_2CH_3/ éther	255	Bleu	C 45,09 N 18,20	H 3,24 S 6,05	O 24,78

(*) Les dosages d'oxygène ont été effectués au laboratoire de Microanalysè de la Compagnie française des Matières colorantes.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Mécanisme de l'isomérisation des « pseudohypochlorites » issus de phénols bromés.* Note de MM. **Léon Denivelle** et **Roland Fort**, présentée par M. Marcel Delépine.

Nous avons signalé lors d'une Communication antérieure [1], la facilité avec laquelle les « pseudohypochlorites » issus de phénols bromés, à structure cyclohexadiénonique-1.5, se transforment spontanément en leurs isomères 1.4. Une étude spectrophotométrique infrarouge nous permet d'identifier aujourd'hui les bromocyclohexadiène-1.4 ones-3 ainsi formées, et de préciser le mécanisme de cette isomérisation.

L'isomérisation d'un « pseudohypochlorite » issu de phénol bromé [1] est susceptible de conduire à deux « pseudohypobromites » distincts [2], à structure de bromocyclohexadiène-1.4 ones-3. C'est ainsi qu'à partir du « pseudohypochlorite » de pentabromophénol (A), il pourrait se former les « pseudohypobromites » de tétrabromo-2.3.5.6 chloro-4 phénol (B) et de tétrabromo-2.3.4.5 chloro-6 phénol (C)



Pentabromo-1.2.4.5.6 chloro-6' cyclohexadiène-1.4 one-3. — Pentabromo-1.2.4.5.6 chloro-4 cyclohexaidièue-1.5 one-3. — Pentabromo-1.2.5.6.6' chloro-4 cyclohexadiène-1.4 one-3.

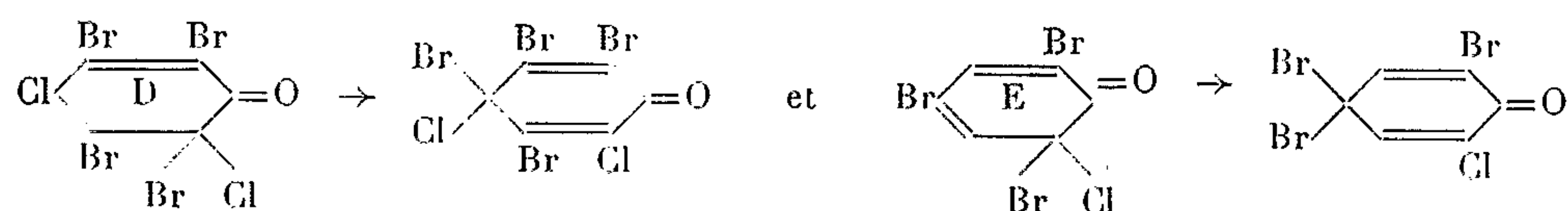
Ces deux composés que nous avons pu préparer directement à partir des

[1] L. Denivelle et R. Fort, *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 1132.
[2] L. Denivelle et R. Fort, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 1550.

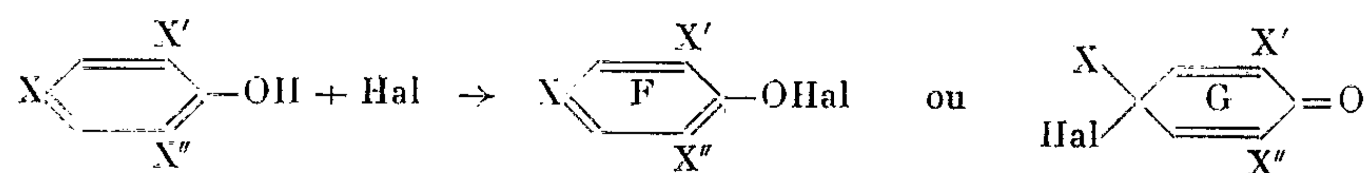
phénates correspondants, suivant notre technique habituelle ([2]), possèdent des spectres d'absorption dans l'infrarouge bien distincts ([3]).

La comparaison de ces spectres à celui du produit qui résulte de l'isomérisation complète du « pseudohypochlorite » (A), nous a permis d'identifier cet isomère comme étant la pentabromo-1.2.5.6.6′ chloro-4 cyclohexadiène-1.4 one-3 (C). L'isomérisation se poursuit donc d'après le mécanisme (II), avec migration de l'atome de brome, de la position 4 à la position 6 du cycle hexadiènonique; ce qui confirme une fois de plus que c'est bien en α du groupement cétonique que se fixe à l'origine l'atome Cl actif des « pseudohypochlorites » d'aryle, d'où une structure cyclohexadiènonique-1.5 pour ces derniers ([4]).

Des études analogues effectuées avec les « pseudohypochlorites » (D) et (E), ont montré que le mécanisme de l'isomérisation est identique



La connaissance des « pseudohypobromites » et du mécanisme de cette isomérisation, permet de prévoir la nature des produits chlorobromés qui se forment selon la technique de R. Benedikt ([5]), lors de l'action du brome ou du chlore, sur les halogènophénols finement dispersés dans l'eau. De nombreux chercheurs ont discuté du mérite respectif des formules (F), aromatique, et (G) cyclohexadiènonique-1.4, pour expliquer les propriétés des produits ainsi obtenus



Dans le cas par exemple de la perchloruration du tribomo-2.4.6 phénol (H) et de la perbromuration du dibromo-2.6 chloro-4 phénol (I), W. Lauer ([6]), puis J. Ssuknewitsch et S. Budnitzky ([7]), admettent que les produits isolés ont une structure (F) d'esters, respectivement des acides hypochloreux et hypobromeux, structure qui a été reprise d'ailleurs pour des produits du même type dans des travaux plus récents ([8]). Or, en tenant compte des mécanismes

([3]) Examen infrarouge de J. Favre de l'Institut Français du Pétrole.

([4]) L. Denivelle, R. Fort et J. Favre, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 340.

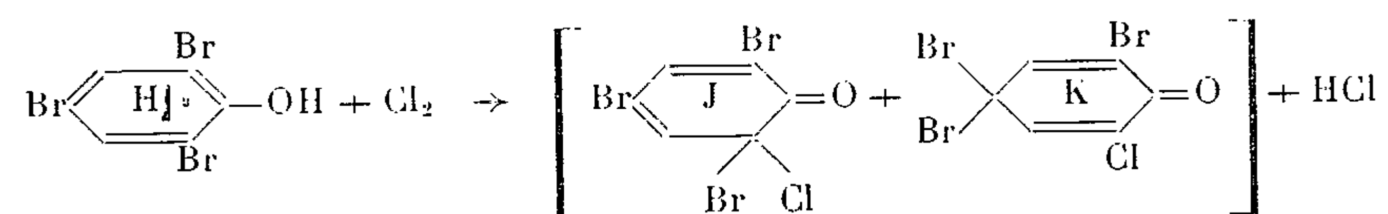
([5]) *Monatsheft*, 1, 1880, p. 349 et 4, 1883, p. 231 et 603.

([6]) *J. Amer. Chem. Soc.*, 48, 1926, p. 442.

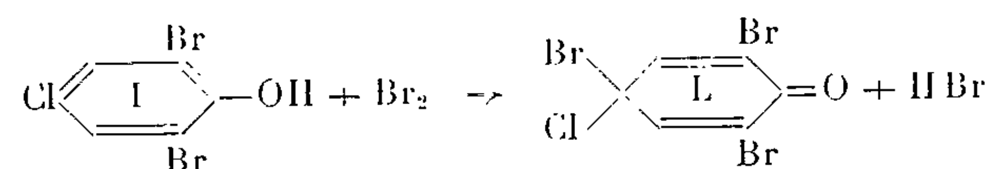
([7]) *J. Prakt. Chem.*, 138, 1933, p. 18-22.

([8]) C.H. Elston, A. T. Peters et F. M. Rowe, *J. Chem. Soc.*, 1948, p. 367.

que nous avons établis pour la perhalogénation des phénols, il apparaît que, dans l'exemple précédent, la perchloruration du tribromo-2.4.6 phénol fournira un mélange en proportions variables, de deux cyclohexadiénones (J) et (K) isomères



et non pas un hypochlorite, tandis que la perbromuration du dibromo-2.6 chloro-4 phénol, donnera exclusivement la tribromo-2.4.6 chloro-6′ cyclohexadiène-1.4 one-3 (L), et non un hypobromite :



Ces résultats complètent donc nos travaux précédents [1], [4], [9], en confirmant que, contrairement à des publications récentes [8], [10], [11], on ne connaît pas en série benzénique, les esters hypochloreux et hypobromeux des phénols.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches spectrographiques dans le groupe de l'anthracène. I. Absorption des acyl-2 anthracènes et de leurs dérivés azotés.* Note de M. **Modeste Martynoff**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'étude spectrographique quantitative de quelques dérivés 2-substitués de l'anthracène montre que les atomes de carbone latéraux de cet hydrocarbure se comportent comme des carbones benzéniques.

Afin d'apporter une contribution à la connaissance de l'état électronique des atomes de carbone de l'anthracène selon la place qu'ils occupent dans le noyau et selon les radicaux auxquels ils sont liés, j'ai entrepris des recherches sur l'absorption des dérivés 1-, 2- et 9-substitués. Ces recherches ayant porté sur une cinquantaine de dérivés mono-substitués ont permis d'observer des différences intéressantes en ce qui concerne l'intensité du « couplage » (conjugaison) qui s'exerce, dans les différents isomères de position, entre le radical substituant et le noyau et, surtout, en ce qui regarde la facilité avec laquelle ce

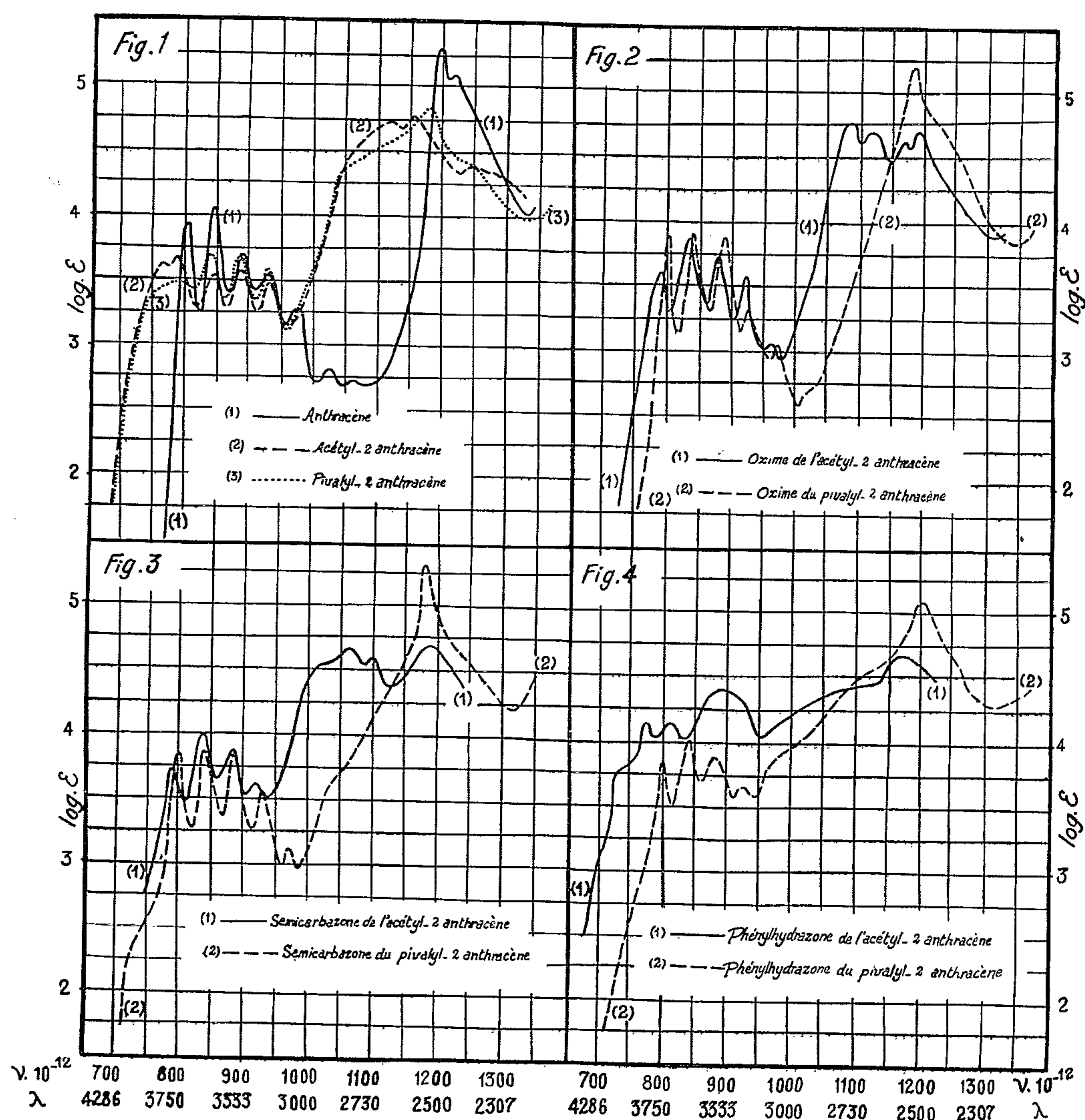
(9) L. Denivelle et R. Fort, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 124-126.

(10) A. H. Shidlovskaya, M. I. Gostev et I. K. Syrkine, *Dokklady Akad. Nauk.*, *S. S. S. R.*, 87, 1952, p. 101-103.

(11) M. Anbar et D. Ginsburg, *Chem. Rev.*, 54, 1954, p. 925-958.

couplage est modifié sous certaines influences stériques comme l'accumulation de radicaux alcoyles au voisinage de la fonction, par exemple.

Je décrirai dans la présente Note les principaux résultats observés au cours d'une étude spectrographique des acyl-2 anthracènes et de leurs dérivés azotés : oximes, semicarbazones et phénylhydrazones.



Le spectre d'absorption de l'anthracène (*fig.* 1, courbe I) a déjà été décrit par de nombreux auteurs. Rappelons que ce spectre est formé de deux groupes de bandes nettement séparés. Le premier de ces groupes (soit A), qui se trouve situé vers les plus basses fréquences, comprend sept bandes fines; le second groupe (soit B) de fréquence et d'intensité plus élevées est formé de deux bandes.

Si l'on introduit sur le carbone 2 un radical acyle, —CO—R, on observe un couplage énergique entre la fonction cétonique et le noyau, un couplage qui se manifeste par un déplacement de l'ensemble de l'absorption vers les plus grandes longueurs d'onde, une diminution générale de l'intensité et une réduction du nombre de bandes fines dans le groupe A. Le phénomène est indépendant du degré de ramification du radical R : l'acétyl-2 anthracène (*fig.* 1, courbe 2) et le pivalyl-2 anthracène (*fig.* 1, courbe 3) ont des spectres d'absorption très voisins. En passant de l'acétyl-2 anthracène à ses dérivés azotés, tels que l'oxime, la semicarbazone ou la phénylhydrazone, on observe des changements spectraux strictement conformes à ceux auxquels on devait s'attendre du fait du remplacement de la fonction cétonique par les groupes azométhiniques C=NOH, C=N—NH—CO—NH_2 ou C=N—NH—C_6H_5. (*Cf.* la courbe 2 de la figure 1 avec les courbes 1 des figures 2, 3 et 4.) Il n'en est plus ainsi lorsque la fonction cétonique se trouve au voisinage immédiat d'un radical arborescent, tel que le *ter. butyle*, par exemple. Le passage du pivalyl-2 anthracène à ses dérivés azotés s'accompagne des changements d'absorption très considérables qui ne sauraient se justifier par les modifications subies par le groupement fonctionnel et qui impliquent des changements dans l'état électronique de l'un ou de plusieurs atomes constitutifs de la molécule. En effet, le couplage qui s'exerçait entre le noyau et la fonction cétonique est fortement relaché du fait que cette dernière se trouve engagée dans un groupement azométhinique. Les dérivés azotés du pivalyl-2 anthracène sont « transparents »; l'oxime, la semicarbazone et la phénylhydrazone (courbes 2 des figures 2, 3 et 4) ont, en conséquence, des spectres d'absorption semblables à celui de l'anthracène et n'en diffèrent que par l'inclinaison de la branche ascendante de la bande B et par les détails de la structure fine.

Si aucun changement ne se produisait dans l'état électronique des dérivés azotés ayant au voisinage de la fonction azométhinique un groupement *ter. butyle*, les courbes 1 et 2 des figures 2, 3 et 4 ne devraient pas présenter entre elles de différences plus notables que n'en montrent les deux cétones, ellesmêmes (*fig.* 1, courbes 2 et 3).

Les faits qui viennent d'être exposés reproduisent dans la série anthracénique ce qui avait déjà été observé dans le groupe benzénique où la présence d'un radical fortement ramifié au voisinage d'une fonction azométhinique quelconque produit en général un « découplage » entre cette fonction et le noyau. Il suffit de rappeler ici l'absorption apparemment anormale de l'oxime de la triméthylacétophénone qui se rapproche bien plus de celle du toluène que de celle de son homologue, l'oxime de l'acétophénone.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les dihydroxy-2:4 et 2:6 désoxybenzoïnes.* Note de MM. **David Libermann** et **Maurice Moyeux**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le produit considéré jusqu'ici comme la dihydroxy-2:4 désoxybenzoïne pure contient une certaine proportion de l'isomère 2:6.

Que l'on condense la résorcine avec le chlorure de phénylacétyle par la méthode de Friedel-Crafts ou avec le cyanure de benzyle par la méthode de Hœsch, on est censé obtenir la même dihydroxy-2:4 désoxybenzoïne pure. Ce produit, connu depuis cinquante ans, est doté dans la littérature chimique de plusieurs points de fusion s'échelonnant de 104° (1) à 121° (2) en passant par 115° (3) et 117° (4). Le même désordre règne parmi ses dérivés. Ainsi le dérivé diméthylé fond à 48° selon Badcock (3) et à 56° d'après Baker et Robinson (5); de même, le dérivé diacétylé fond à 107° suivant Finzi (1) et à 137° selon Urushibara (4).

Lorsque nous avons traité la dihydroxy-désoxybenzoïne F 115°, préparée selon la méthode de Badcock (3), par 2 M de diéthylaminochloroéthane en présence de C_2H_5ONa (2M) en milieu alcoolique, nous avons obtenu deux bases différentes (6), ainsi que plusieurs produits secondaires. Pour expliquer ce résultat, nous avons supposé que la désoxybenzoïne de départ se composait de deux isomères.

On avait déjà noté à plusieurs reprises, lors de l'attaque par des agents électrophiles de diverses résorcines substituées, la formation d'isomères γ, c'est-à-dire d'isomères dans lesquels le nouveau substituant se place sur le carbone situé entre les deux hydroxyles. Cette substitution γ avait été signalée également dans le cas de la résorcine elle-même (7) et dans le cas de son éther diméthylique (8). Les isomères γ formés s'accompagnaient toujours de quantités plus ou moins grandes d'isomères β, c'est-à-dire d'isomères substitués en *ortho* par rapport à un seul hydroxyle.

Mais les tentatives pour isoler les isomères β et γ correspondants à partir de la désoxybenzoïne F 115° se sont heurtées à des difficultés dues probablement à

(1) Finzi, *Monasth.*, 26, 1905, p. 1119.

(2) Klarmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 48, 1926, p. 791.

(3) Chapman et Stephen, *J. Chem. Soc.*, 1923, p. 404; Badcock et Coll., *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 2961.

(4) Urushibara, *Chem. Zentr.*, 11, 1928, p. 1880.

(5) Baker et Robinson, *J. Chem. Soc.*, 1932, p. 1798.

(6) Deschiens, Lamy, Libermann, Cottet et Raynaud, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 168.

(7) Chapman et Stephen, *J. Chem. Soc.*, 1925, p. 885.

(8) Burtner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 2371.

la formation facile de cristaux mixtes. Ni les cristallisations fractionnées ni les extractions successives par les alcalis très dilués, ni la chromatographie sur colonne d'alumine, n'ont permis de les séparer.

La désoxybenzoïne F 115° n'est pourtant pas un produit homogène, il est facile de s'en assurer : il suffit de l'extraire à fond par le cyclohexane bouillant. On constate alors qu'il demeure environ 15 % d'un résidu foncé insoluble dans le cyclohexane. La méthode de séparation dite « distribution par contre-courant » en apporte elle aussi la preuve : appliquée à la désoxybenzoïne F 115° avec le benzène et le carbonate de sodium aqueux à 5 % comme solvants, elle laisse après 96 passages (à l'issue desquels on finit par ne plus rien extraire par le benzène) et après acidification de la phase alcaline, 15 % environ d'un produit foncé, fondant au-dessus de 300° et qui est, comme nous le verrons plus loin, de l'isomère γ oxydé.

Nous avons finalement réussi à isoler l'isomère γ pur à partir des eaux-mères benzéniques demeurant après la cristallisation de la désoxybenzoïne brute. On les épuise d'abord par le CO_3Na_2 à 5 %, on extrait ensuite par la soude à 3 % et on acidifie l'extrait obtenu. Le précipité qui en résulte est recristallisé plusieurs fois dans un mélange de benzène et de cyclohexane (1 : 2). On obtient un produit fondant à 177°, qui se présente sous la forme de courts prismes marron clair, très solubles dans le benzène, s'oxydant après quelques heures de séjour en solution alcaline. Avec l'hydroxylamine il ne donne pas d'oxime. Analyse : calculé %, C 73,68; H 5,21; trouvé %, C 73,80; H 5,08.

Le même produit est obtenu par la réduction à l'aide du zinc et de l'acide chlorhydrique de l'isomère γ oxydé signalé plus haut.

Quant à l'isomère β, pour l'isoler à l'état pur, il suffit de soumettre la désoxybenzoïne F 115° à une distillation fractionnée sous un vide poussé. En recueillant la fraction $É_{0,9}$ 205-210° ou $É_{0,2}$ 192-194° et en la redistillant une seconde fois, on obtient un produit incolore F 118°. Ce produit fournit un dérivé diméthylé (F 53° après recristallisation dans l'éther de pétrole) et une oxime (F 240°).

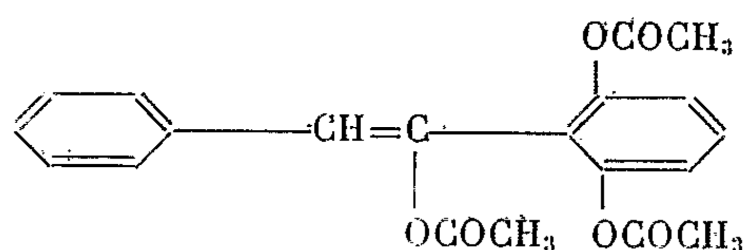
La même oxime peut s'extraire directement à partir de la désoxy-benzoïne F 115°. En décomposant cette oxime par chauffage avec une solution d'acide oxalique on retombe sur l'isomère β pur F 118°.

Une preuve indirecte de la présence de deux isomères dans la désoxy-benzoïne F 115° est donnée par la condensation avec l'anhydride acétique et l'acétate de sodium. Cette réaction permet, comme nous l'avons déjà montré ([9]), de distinguer les β et les γ dihydroxy-désoxybenzoïnes. Tandis que les isomères β fournissent les acétoxy-isoflavones, les isomères γ conduisent aux triacétoxy-désoxybenzoïnes. On peut supposer que les deux hydroxyles placés symétriquement en ortho-ortho' par rapport au carbonyle dans les isomères γ

([9]) Libermann et Moyeux, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 19, 1952, p. 50.

agissent en opposition en empêchant la chélation de se produire, le groupement carbonyle peut donc s'énoliser librement sous l'effet de l'anhydride acétique.

L'évaporation des eaux-mères alcooliques demeurant après la cristallisation de l'acétoxy-7 méthyl-2 isoflavone (F 164°) obtenue avec un rendement de 65 %, donne un produit nouveau fondant à 210°. Son analyse correspond à celle d'une triacétoxy-désoxybenzoïne. Nous assignons à ce produit la formule suivante :



CRISTALLOGRAPHIE. — *Vérification expérimentale d'une théorie morphologique des cristaux mériédres non centrés sur la sphalérite et différentes espèces du type zincite à l'aide de leurs configurations structurales absolues.* Note de MM. **Raymond Kern** et **Jean-Claude Monier**, présentée par M. Charles Mauguin.

Dans une précédente Note (1) nous avons proposé une théorie morphologique des cristaux appartenant aux mériédries non centrées. Nous en avons effectué une première vérification expérimentale sur la sphalérite ZnS($F\bar{4}3m$, T_d^2), la würtzite ZnS, la zincite ZnO, le fluorure d'amonium et le carborundum α Si, C ($C6mc$, C_{6v}^4), 1° par une étude du faciès de ces cristaux et 2° par une détermination de leur configuration structurale absolue lorsqu'elle s'est avérée nécessaire.

1° Les cristaux de sphalérite que nous avons observés proviennent de Kapnick, Joplin, Binnental et Wörshofen. Ils se présentent sous forme soit d'un tétraèdre, soit de deux tétraèdres (direct et inverse) dont le développement est inégal.

Sur l'échantillon de würtzite de Llallagua, dont nous disposions, nous avons constaté l'existence des deux faces de la base, l'une étant plus développée que l'autre.

Les cristaux de zincite que nous avons étudiés, sont des cristaux artificiels et présentent également les deux faces de la base inégalement développées.

Les cristaux de NH_4F et SiCα sont réputés ne pas révéler par leurs formes l'absence de centre de symétrie.

2° La configuration structurale absolue permet en fonction d'une origine choisie de différencier une face (hkl) d'une face ($\bar{h}\bar{k}\bar{l}$) d'un cristal dépourvu de centre. Pour la déterminer, il suffit, comme l'ont montré Coster, Knol et

(1) J. C. Monier et R. Kern, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2338.

Prins [2] sur un cristal de sphalérite, d'utiliser la dispersion anomale des rayons X. Pour les espèces contenant du zinc, nous choisissons une anticathode d'or dont les raies caractéristiques de longueurs d'ondes $\lambda_{L_{\alpha_1}}$ et $\lambda_{L_{\alpha_2}}$ sont situées de part et d'autre de la discontinuité d'absorption K du zinc. Les taches de diffraction dues à L_{α_2} sur deux faces opposées ont même intensité, tandis que celles obtenues avec L_{α_1} ont des intensités différentes sur les deux faces opposées.

Nous nous sommes limités à une comparaison qualitative des intensités de réflexion calculées et mesurées au microphotomètre. Le tableau résume les résultats obtenus :

Espèce.	Position des atomes						(*).	(**).
	Zn.			S ou O.				
Sphalérite........	0	0	0	1/4	1/4	1/4	1,76	$\geqslant 1$
Zincite...........	1/3	2/3	0	1/3	2/3	3/8	1,28	$\geqslant 1$
Würtzite.........	1/3	2/3	0	1/3	2/3	3/8	1,78	$\geqslant 1$

(*) $\dfrac{F^2_{0006}}{F^2_{000\bar{6}}}$ ou $\dfrac{F^2_{333}}{F^2_{\bar{3}\bar{3}\bar{3}}}$ calculés.

(**) $\dfrac{I_{\text{face la moins développée}}}{I_{\text{face la plus développée}}}$ observées.

En fonction des positions atomiques indiquées dans le tableau, nous devons donc attribuer à la face du tétraèdre le moins développé de la blende les indices (111) et à la face la plus développée les indices $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$; à la face de la base la moins développée de la zincite et de la würtzite les indices (0001) et à la face plus développée $(000\bar{1})$.

3° On sait que la répartition des atomes perpendiculairement à un axe [111] dans la sphalérite et à un axe [0001] dans le type ZnO se fait sélectivement et alternativement dans des plans structuraux (111) et (0001). On peut considérer la structure suivant ces directions comme formée d'unités de croissance composées d'un plan Zn et d'un plan S ou O liés trois fois plus fortement que les unités entre elles. L'énergie d'une face (111) ou (0001) sera minimum si la croissance s'arrête après une telle unité de croissance, maximum si la croissance s'arrête entre les deux plans composant l'unité de croissance. Donc les cristaux ont une probabilité maximum d'être formés d'un nombre entier d'unités de croissance et leurs faces opposées, du type (111) ou (0001), d'être terminées l'une par un plan Zn et l'autre par un plan S ou O.

En nous référant à la détermination de la configuration structurale absolue, nous constatons que la face la moins développée (111) ou (0001) se limite par un plan Zn, alors que la face la plus développée $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ ou $(000\bar{1})$ se limite par un plan S (sphalérite, würtzite) ou un plan O (zincite). Par conséquent,

---

(2) *Z. Physik.*, 63, 1930, p. 345.

les faces les moins développées contiennent l'élément le moins polarisable Zn^{2+}($\alpha = 0,5 . 10^{-24}$ cm³), les faces les plus développées contiennent l'élément le plus polarisable S^{2-}($\alpha = 8,6 . 10^{-24}$ cm³) ou O^{2-}($\alpha = 3,1 . 10^{-24}$ cm³). Les trois espèces, sphalérite, zincite et würtzite, vérifient donc notre théorie (1). Les cristaux de NH_4F et de $SiC\alpha$ ayant un aspect holoèdre la confirment également puisque les différences de polarisabilité des ions respectifs sont faibles : $(\alpha_{NH_4^+}) - (\alpha_{F^-}) = 0,67 . 10^{-24}$ cm³, $(\alpha_{Si_4^+}) - (\alpha_{C_4^+}) = 0,015 . 10^{-24}$ cm³. En outre, les énergies des réseaux de toutes ces espèces sont élevées.

BOTANIQUE. — *Squelette floral de* Cyclamen persicum *Miller*. Note de M. **Jean Motte**, présentée par M. Roger Heim.

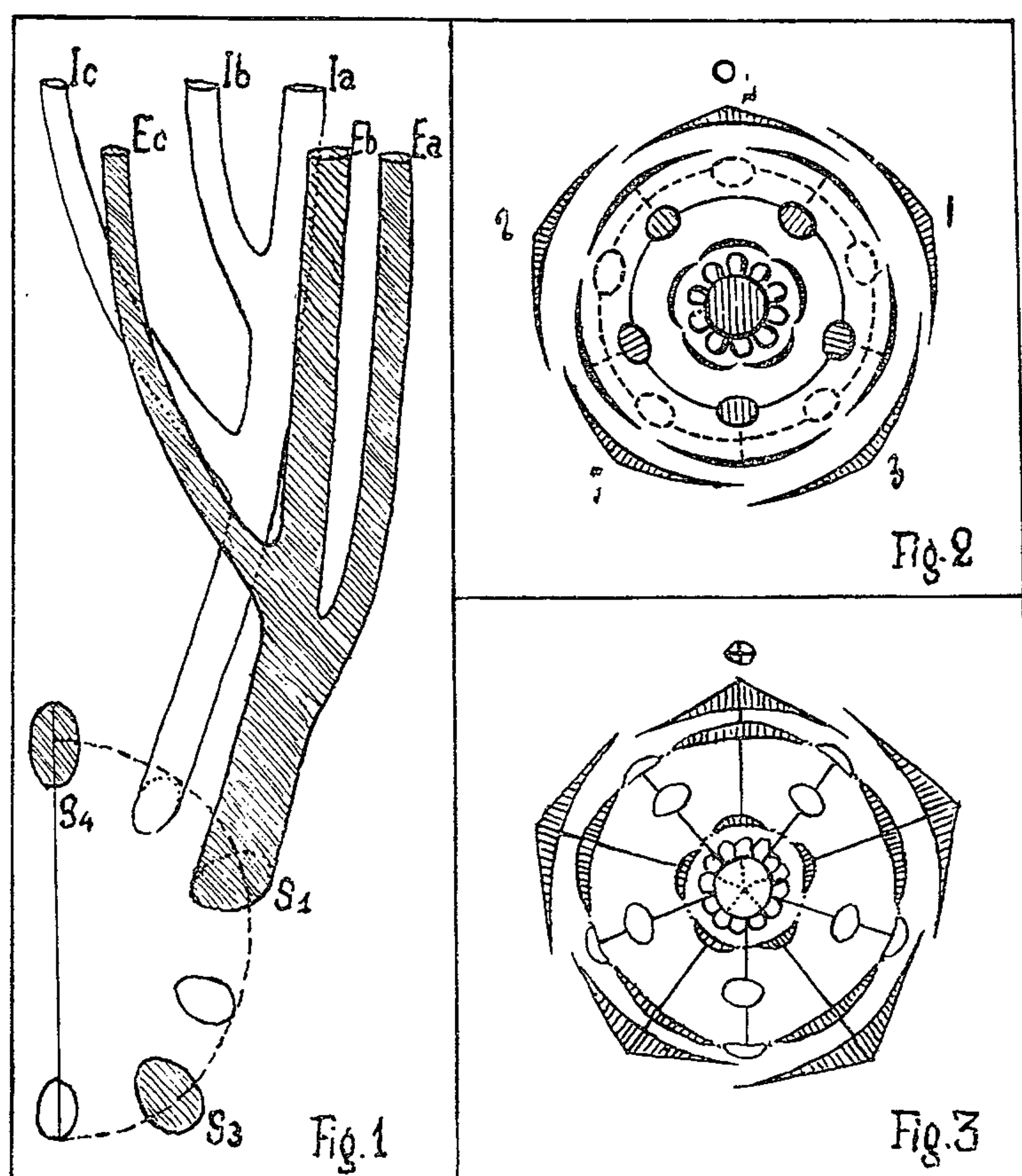
Les interprétations qui ont été proposées du diagramme des Primulacées se réduisent à deux conceptions schématiques, celle de Duchartre qui n'admet que trois cycles floraux fondamentaux, et celle de Van Tieghem qui porte leur nombre à cinq. Dans le premier cas, les pétales sont considérés comme une dépendance du cycle staminal alternisépale et la formule est : 5 S + 5 (E + P) + 5 C; dans le second un cycle d'étamines épisépales, constamment avortées, s'ajoute aux pièces apparentes et l'on a : 5 S + 5 P + 5 *e* + 5 E + 5 C, ce qui ramène la fleur à un diagramme pentacyclique (*fig.* 2, d'après Eichler).

L'examen du squelette floral est de nature à apporter au débat, avec des faits nouveaux, quelques éléments d'appréciation. Voici comment il se présente chez *Cyclamen persicum* Miller.

1° Le pédoncule floral, dans sa région hypothalamique, offre à considérer une couronne vasculaire entièrement fermée mais où, cependant, s'ébauchent déjà les dix cordons qui fournissent la vascularisation de la fleur. Ces dix cordons s'isolent et se répartissent, dès l'origine, en deux séries pentamères, isomères et alternes, dont l'une, à éléments plus volumineux (*fig.* 1, S_1, S_3, S_4, ...), est externe par rapport à l'autre. Il n'y a plus, désormais, de fission radiale. Il n'y a pas davantage fusion latérale des troncs vasculaires fondamentaux. Chacun d'eux possède, désormais, une parfaite autonomie (*fig.* 1 et 3).

2° Les troncs vasculaires du cycle externe détachent de bonne heure, vers l'extérieur, les éléments vasculaires qui vont vers les sépales (*fig.* 1, **Ea**). Peu après, ils donnent vers l'intérieur (*fig.* 1, **Ec**) des ramifications irrégulières s'ordonnant peu à peu pour, en définitive, s'organiser dans la paroi ovarienne en une série de cordons vasculaires à peu près parallèles à l'axe et assez régulièrement espacés. Le tronc initial se poursuit (*fig.* 1, **Eb**) dans la corolle (vascularisation staminale de Van Tieghem) où il s'épanouit et s'épuise.

3° Les troncs vasculaires du cycle interne subissent, eux aussi, deux clivages tangentiels. Le premier envoie, vers l'intérieur (*fig.* 1, **Ic**) des cordons irréguliers dont les ramifications s'orientent vers l'axe de la fleur et s'y disposent en éléments à peu près longitudinaux constituant la vascularisation placentaire. Il n'y a pas de régularité dans leur disposition ni dans leur nombre, bien que ce dernier oscille autour de dix et puisse



ainsi correspondre à un nombre pentamère de carpelles. Mais des bifurcations et des anastomoses le modifient. A un niveau supérieur, le tronc initial subit un clivage tangentiel détachant à l'intérieur le cordon staminal (*fig.* 1, **Ib**) et à l'extérieur un cordon à peu près équivalent (*fig.* 1, **Ia**) qui pénètre dans le tube vexillaire et s'y associe aux éléments provenant du cycle vasculaire externe.

4° Il peut arriver que l'un des troncs du cycle interne donne une ramification dorsale, en tous points comparable à la ramification **Ea** du cycle externe et se rendant, comme elle, dans le calice qui est alors composé de six sépales hétérogènes. On peut avancer l'hypothèse que cette anomalie, aussi bien que les bifurcations et anastomoses signalées au niveau

du placenta, est en rapport avec les modifications morphologiques déterminées par la culture.

5° Enfin, des groupes surnuméraires irréguliers apparaissent dans la portion supérieure du thalamus. Composés de cordons plus ou moins anastomosés entre eux et, quelquefois, avec les faisceaux normaux de la fleur, ils forment, autour et à l'extérieur des troncs internes, des arcs pouvant être assez denses, mais limités en hauteur et toujours compris entre les niveaux d'insertion de **Ia** et de **Ic**. Ils ne se poursuivent ni directement ni indirectement dans les pièces florales et s'effacent lorsque ces dernières se détachent du thalamus.

En résumé, et pour conclure :

I. La vascularisation florale de *Cyclamen persicum* est réduite à deux cycles de faisceaux fondamentaux, pentamères et alternes, qui engendrent chacun, par fission tangentielle, trois séries vasculaires superposées.

II. Les trois séries correspondant au cycle externe vascularisent respectivement le calice, la corolle (en partie) et la paroi ovarienne. Elles sont plus spécialement protectrices.

Les trois séries correspondant au cycle interne vascularisent respectivement la corolle (en partie), les étamines et le bloc placentaire. Elles sont plus spécialement reproductrices.

BIOLOGIE. — *Les phytoagglutinines du fruit et de la graine de* Sophora japonica *L.* Note de M[lle] **Andrée Tétry**, M[me] **Éliane Sutton** et M. **Jean Moullec**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Poursuivant nos recherches sur les phytoagglutinines, nous avons étudié une Légumineuse de la tribu des Sophorées, le *Sophora japonica* L. La petite gousse de *Sophora* présente un aspect moniliforme; les graines noirâtres, encore dans leur gousse, sont entourées d'une pulpe visqueuse.

Nous avons préparé à partir des gousses de la graineterie du Muséum d'Histoire Naturelle, deux extraits : l'un gousse et pulpe, l'autre graine parfaitement nettoyée. Une première série de recherches a été faite sur les fruits et graines de l'année 1953 et une deuxième série sur ceux de l'année 1954. Les résultats ont été identiques.

La technique est toujours la même; les graines ou les gousses écrasées aussi finement que possible, sont mélangées avec de l'eau physiologique à 0,9 % dans la proportion environ de 10 %. Après agitation, on laisse macérer pendant 36 ou 48 h. La centrifugation donne un liquide clair, jaune verdâtre. Les tests d'agglutination sont faits sur plaque d'opaline ou en microtubes, en mélangeant une goutte d'extrait et une goutte de suspension globulaire à 2 %.

Extrait de graine. — Il provoque l'agglutination des globules A, B, O; cette action est parfois difficile à observer par suite d'une hémolyse dans les premiers tubes.

1° *Titrage en microtubes aux trois températures* 4, 12, 37°. — Pour les globules A_1, B, O, l'optimum thermique est à 4° avec une action un peu plus forte pour les globules B. A 37°, l'action sur les globules O demeure inchangée, alors que celle sur les globules B est considérablement diminuée et que celle sur les globules A_1 est disparue.

		Extrait de graine							
		pur.	1/2.	1/4.	1/8.	1/16.	1/32.	1/64.	1/128.
4°	Globules B	++	+++	+++	+	+	(+)	−	−
	» A_1	+	+	(−)	−	−	−	−	−
	» O	++	+++	++	+	−	−	−	−
37°	» B	+	(+)	−	−	−	−	−	−
	» A_1	−	−	−	−	−	−	−	−
	» O	++	+++	+−	+	−	−	−	−

+++, ++, +, (+), (−), − : agglutination très forte à agglutination nulle.

2° *Essais d'absorption avec les globules* A_1, B, O. — L'extrait suffisamment absorbé avec les globules O n'agglutine plus que les globules B; il existe donc une agglutinine anti-B isolable. L'extrait suffisamment absorbé avec les globules A_1 n'agglutine plus que les globules B, mais une très légère action persiste sur les globules O. L'extrait suffisamment absorbé avec les globules B n'agglutine plus aucun globule. Il a été impossible de maintenir une action sur les globules A_1 ou O avant la disparition totale de l'anti-B.

3° *Essais d'absorption avec les salives d'individus sécréteurs appartenant aux trois groupes* A, B, O. — Les extraits suffisamment absorbés avec les salives O et A donnent les mêmes résultats que les absorptions avec les globules O et A. L'absorption avec la salive B laisse une agglutination des globules O qui n'avait pu être mise en évidence lors de l'absorption avec les globules B. Les salives des individus non sécréteurs n'absorbent rien.

Extrait de gousse et pulpe visqueuse. — Il provoque une forte agglutination des globules A_1, A_2, B, O.

1° *Titrage en microtubes aux trois températures* 4, 12, 37°. — Un optimum thermique ne se manifeste pas; à la dilution 1/128, aucune spécificité n'est décelée.

2° *Essais d'absorption avec la substance purifiée de groupes* A *et* B. — Ils montrent la disparition de l'agglutination des globules A et B et la persistance de celle des globules O.

3° *Essais d'absorption avec les globules* A, B, O. — L'extrait suffisamment absorbé avec les globules A_1 n'agglutine plus que les globules O et A_2; il existe donc une agglutinine anti-H isolable. L'extrait suffisamment absorbé avec les globules O n'agglutine plus que les globules A_1

et B; il existe donc des agglutinines anti-A_1 et anti-B. L'extrait suffisamment absorbé avec les globules B agglutine les globules A et O; il paraît donc exister une agglutinine anti-A_1 et une agglutinine anti-H difficilement isolables; une absorption plus poussée supprime toute action.

4° *Essais d'absorption avec les salives d'individus sécréteurs appartenant aux groupes* A, B, O. — Les résultats sont identiques aux précédents; mais avec la salive A, il est fort difficile d'isoler l'agglutinine anti-H.

Conclusion. — L'extrait de graine renferme des agglutinines anti-A_1, anti-B, anti-H; l'agglutinine anti-B est isolable. L'extrait de gousse et pulpe renferme des agglutinines anti-A_1, anti-B, anti-H; l'agglutinine anti-H est isolable.

Nos résultats identiques dans les deux séries d'expériences diffèrent partiellement de ceux de M. Krüpe et C. Braun (¹); ils n'ont expérimenté que sur des extraits de graine qui agglutinaient les globules B, A_1 et A_2 et jamais les globules O. L'agglutinine anti-B était isolable en particulier dans les extraits frais (un jour à la température du laboratoire). Le *Sophora japonica* compte de nombreuses variétés dont le comportement sérologique diffère peut-être légèrement de l'une à l'autre.

PSYCHO-PHYSIOLOGIE. — *Sur le mécanisme d'établissement des appétits caloriques.* Note de M. **Jacques Le Magnen**, présentée par M. Robert Courrier.

Il est aujourd'hui admis que l'hypoglycémie ou, plus précisément, la baisse du niveau d'utilisation cellulaire du glucose, constitue le stimulus interne direct de la prise alimentaire de l'animal et de l'état de faim corrélatif chez l'Homme. Ce facteur serait actif sur des « gluco-récepteurs » hypothétiques à localiser dans la région latérale extrême de l'hypo-thalamus (centre alimentaire d'Anand et Brobeck). Mais cette identification du stimulus interne et du centre hypo-thalamique de la faim ne permet pas à elle seule de rendre compte des phénomènes de régulation quantitative et qualitative de l'ingestion. En effet la détermination en quantité et qualité du repas se fait par l'arrêt de l'ingestion et un arrêt discriminatif suivant la nature des aliments offerts, avant que l'assimilation de ces aliments ait pu modifier l'état interne. Cette satiété sélective par laquelle s'opère la régulation est donc nécessairement établie sur la base d'afférences sensorielles provenant du niveau oral ou gastrique et par réglage de la réponse motrice d'ingestion sur la base des propriétés des divers aliments comme stimuli de ces deux régions. L'inéfficacité des administrations parentérales de glucose et autres métabolites à établir cette satiété immédiate, maintes fois démontrée, confirme ce point de vue.

(¹) *Die Naturwissenchaften*, 39, 1952, p. 284.

Cependant le rôle essentiel dans l'établissement de cette satiété immédiate de l'aliment agissant comme stimulus périphérique, démontré dans certains choix régulateurs après carence, n'a jamais pu être mis en valeur dans la régulation quantitative ou calorique. D'autre part le problème reste entier de savoir comment s'établit et varie ce réglage de la réponse d'ingestion sur la base de ces stimuli, comment, par exemple, le goût ou l'odeur de l'aliment acquièrent la propriété d'inhiber l'ingestion après déglutition d'une quantité d'aliments adaptée à la couverture du besoin énergétique.

Nous avons tenté de résoudre ce problème à partir de l'hypothèse suivant laquelle le relèvement post-ingestif de la glycémie intervient, non comme stimulus direct de satiété, mais comme stimulus conditionnant de la réponse de consommation.

Expérience. — Dix rats mâles, isolés, reçoivent leur aliment d'entretien (aliment complet standard) durant une présentation quotidienne de 14 à 17 h. Les animaux reçoivent en plus le matin, en état de jeûne de 17 h, un mélange synthétique alimentaire, nouveau pour eux durant un test de 30 mn. Ce dernier régime est offert fortement odorisé par l'adjonction de 4 mg par 100 g

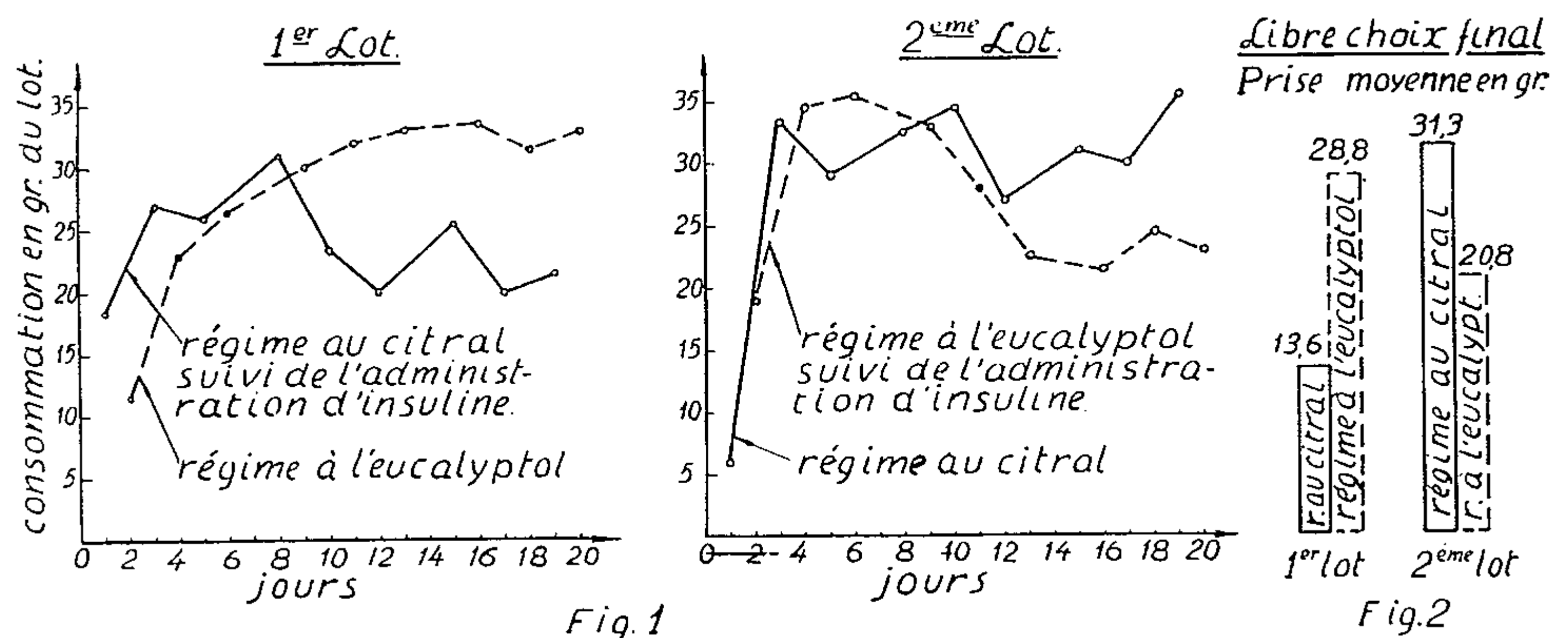


Fig. 1 Fig. 2

soit de Citral, soit d'Eucalyptol. On présente en alternance le régime au Citral et le régime à l'Eucalyptol durant trois semaines consécutives à raison de six présentations alternées par semaine. La consommation du régime au Citral est toujours et immédiatement suivie, sur un premier sous-groupe de 5 animaux, d'une administration sous-cutanée de 5 U/kg d'Insuline et sur le second sous-groupe, d'une administration de solution physiologique. Le lendemain la consommation du régime à l'Eucalyptol est immédiatement suivie à l'inverse de l'injection de solution physiologique sur le groupe 1 et de l'insuline sur le groupe 2. L'insuline, donnée, après ce bref repas, par son action bien connue sur la glycémie post-ingestive, maintenant la stimulation interne de faim malgré l'assimilation des aliments, on devait s'attendre, si l'hypothèse se vérifiait, à voir diminuer l'appétit pour le régime marqué par l'odeur associée dans l'ingestion à cet effet de l'Insuline.

A titre de test complémentaire on présente finalement à chaque animal les deux régimes (Citral et Eucalyptol) en libre choix durant une heure. On dose les consommations, qui, cette fois, ne sont plus suivies des administrations parentérales.

Résultats. — On constate (*fig.* 1) que l'appétit pour le régime synthétique, approximativement identique au départ, qu'il soit odorisé au Citral ou à l'Eucalyptol, devient à partir du 5ᵉ jour nettement discriminatif. A partir de ce moment le régime au Citral est consommé en moindre quantité que le régime à l'Eucalyptol par le premier lot. Le second lot fait l'inverse manifestant un appétit diminué pour le régime dont les consommations sont suivies chez lui de l'administration hormonale (p, très inférieur à 0,01). Le choix final (*fig.* 2) confirme pleinement l'établissement de l'appétit discriminatif et la diminution spécifique de l'appétit sous l'effet des administrations post-prandiales répétées d'Insuline. Dans ce choix et durant quatre jours consécutifs les animaux mangent en moyenne jusqu'à deux fois moins du régime après lequel, grâce à l'artifice de l'Insuline, leur état de faim avait été précédemment maintenu.

Conclusion. — Un faux appétit discriminatif entre deux régimes, identiques dans leur valeur alimentaire, a donc été établi sur la seule base d'une discrimination d'odeurs. L'inhibition répétée par l'Insuline, donnée immédiatement après le repas, de l'hyperglycémie post-ingestive a suffi pour modifier, en la réglant à un niveau plus bas la réponse quantitative d'ingestion basée sur le stimulus externe associé. Nous pensons ainsi avoir simultanément démontré :

1° l'intervention du stimulus périphérique alimentaire tel que le stimulus olfactif, dans la régulation quantitative de l'ingestion par établissement à ce niveau d'une satiété sélective;

2° l'acquisition de cette régulation quantitative et par conséquent des appétits caloriques par un processus de conditionnement, processus dans lequel l'arrêt post-ingestif de la stimulation interne de faim intervient comme stimulus conditionnant.

ANATOMIE COMPARÉE. — *A propos de la formule incisive des Rongeurs.* Note de Mˡˡᵉ **Madeleine Friant**, présentée par M. Émile Roubaud.

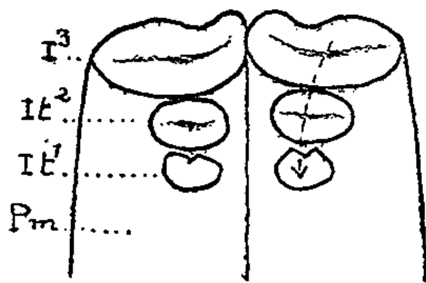
Chez les Rongeurs duplicidentés (Lièvre, Lapin, etc.), la disposition exceptionnelle de la rangée des incisives supérieures, le long de la ligne médiane (et non dans le sens frontal, comme chez les autres Mammifères), est en rapport avec l'étroitesse extrême de l'intermaxillaire, des Rongeurs.

Les Mammifères archaïques, comme l'*Hyopsodus* de l'Éocène, et d'assez nombreux Euthériens actuels, les Carnivores, par exemple, possèdent trois incisives à chaque hémi-mâchoire; leur formule incisive qualitative est, par suite : $I^1 I^2 I^3 / I_1 I_2 I_3$, c'est la formule primitive.

Les Rongeurs adultes, Mammifères très spécialisés, ont tous une seule incisive inférieure. En se basant sur le nombre de leurs incisives supérieures, on les classe en *Duplicidentata* (à deux incisives, placées l'une devant l'autre) et *Simplicidentata* (à une seule incisive). Quelle est l'incisive du type archaïque, dans le premier cas, les incisives, dans le second, ayant disparu?

J'ai rappelé [1] que les *Duplicidentata* (*Lagomys*, *Lepus*, *Oryctolagus*, etc.), seuls, parmi les Rongeurs, possèdent des incisives temporaires, dites de lait, qui, chez le jeune, précèdent les définitives. De plus, il existe parfois, comme je l'ai observé chez le Lapin (*Oryctolagus cuniculus* L.), une troisième incisive temporaire supérieure, qui fait éruption en arrière des deux premières et n'est jamais remplacée.

L'alignement des INCISIVES SUPÉRIEURES *des Duplicidentata dans le sens antéro-postérieur*, très près de la ligne médiane (et non dans le sens frontal, comme chez les autres Mammifères) est certainement en rapport avec



Jeune Lapin (*Oryctolagus cuniculus* L.) de 20 jours, du Centre d'Élevage du Parc Zoologique de Vincennes, que dirigent M. le Professeur A. Urbain et Mlle M. A. Pasquier. Vue inférieure du crâne, dans sa partie antérieure : Prémaxillaire (Pm.) avec, en place : It^1, non abrasée (incisive temporaire qui ne sera pas remplacée); It^2, abrasée, la petite incisive temporaire; I^3, abrasée, la grande incisive définitive. La flèche indique la direction de la lame dentaire, au niveau des incisives supérieures, chez les Léporidés. Schéma 7 fois grandeur naturelle environ.

l'étroitesse, vers l'avant, des prémaxillaires chez les Rongeurs : on ne peut l'expliquer que par la migration de la lame dentaire, au niveau des incisives, de dehors en dedans et d'avant en arrière, le long de la suture des prémaxillaires (*fig.* 1). Par suite :

It^1, est l'incisive temporaire la plus postérieure; souvent absente, elle n'est jamais remplacée;

It^2, en avant d'elle, est remplacée par la petite incisive définitive I^2;

It^3, la plus antérieure de toutes, est remplacée par la grande incisive définitive, I^3.

De ceci, il résulte que, chez l'adulte : l'incisive supérieure qui a disparu est I^1; la grande incisive antérieure est I^3 (et non pas I^1, comme il était, jusqu'ici, admis).

---

[1] *Revue de Stomatologie*, 56, nos 5-6, 1955 (sous presse).

Rien ne permet d'identifier l'INCISIVE INFÉRIEURE des *Duplicidentata*, mais on nomme systématiquement It_3 et I_3 les dents qui s'articulent avec It^3 et I^3, comme c'est le cas, ici.

La formule incisive qualitative des *Rongeurs duplicidentés*, pour le jeune et l'adulte, est donc :

$$\frac{(It') \; It^2 \; It^3 \\ I^2 \; I^3}{I_3 \\ It_3}.$$

Par analogie avec la formule incisive des Duplicidentés, celle des *Rongeurs simplicidentés* serait : I^3/I_3 ; I^1 et I^2 ayant, alors, disparu, l'incisive supérieure unique correspond à la grande incisive définitive du groupe précédent

En résumé, par une exception remarquable, la rangée des incisives, chez les Rongeurs duplicidentés, est dirigé d'arrière en avant, le long de la suture médiane du palais. Cette disposition aberrante, parmi les Mammifères, est en corrélation avec l'étroitesse du prémaxillaire des Rongeurs.

La réduction du nombre des incisives d'arrière en avant, et non d'avant en arrière, comme chez les autres Mammifères et l'Homme lui-même (L. Bolk, 1906; H. Bluntschli, 1911; M. Friant, 1946), n'est pas une anomalie : elle est due à l'inflexion manifeste de la rangée des incisives, le long de la ligne médiane.

HISTOLOGIE NERVEUSE. — *Les cellules neuro-sensorielles et le ganglion sous-acétabulaire dans l'appareil brachial du Céphalopode* « Octopus vulgaris *Lamarck* ». Note de MM. **Roger Martoja** et **Raoul Michel May**, présentée par M. Louis Fage.

En 1908 J. Guérin (¹) a décrit, dans les nerfs périphériques qui entourent une ventouse, des fibres sensitives, d'origine inconnue, dont les extrémités pénètrent dans le neuropile de l'axe nerveux du bras.

Or ces fibres naissent à partir de deux groupes de cellules neuro-sensorielles, incluses dans l'épithélium. Celles du premier groupe sont localisées dans le repli marginal, les autres sont situées au point où l'épithélium, dominant la cavité infundibulaire, plonge vers elle. Les cellules sus-infundibulaires, plus petites que les cellules épithéliales (20 μ au lieu de 80 μ) s'en distinguent par leur noyau sphérique. Comparées aux cellules sensorielles des autres Mollusques, elles montrent des caractères primitifs : localisation superficielle dans l'épithélium (*fig.* 1, E) argentophilie faible, absence de cil sensoriel, la région sensible qui en tient lieu étant limitée à une protubérance cytoplasmique qui

(¹) *Arch. de Zool. Expér. et Gén.*, 4, n° 1, 8, p. 115-136.

coiffe le noyau et arrive au contact de la cuticule dont l'épaisseur diminue et dont les crètes disparaissent (*fig.* 1, C).

D'autre part Niemic (1885) ([2]) signala, sous les ventouses (*fig.* 2, A) de petits ganglions; Guérin en reconnut la constitution double : une partie brachiale (*fig.* 2, Br) et une partie acétabulaire (*fig.* 2, Ac); il a vu que de l'ensemble partent des dendrites se rendant au neuropile de l'axe central, et

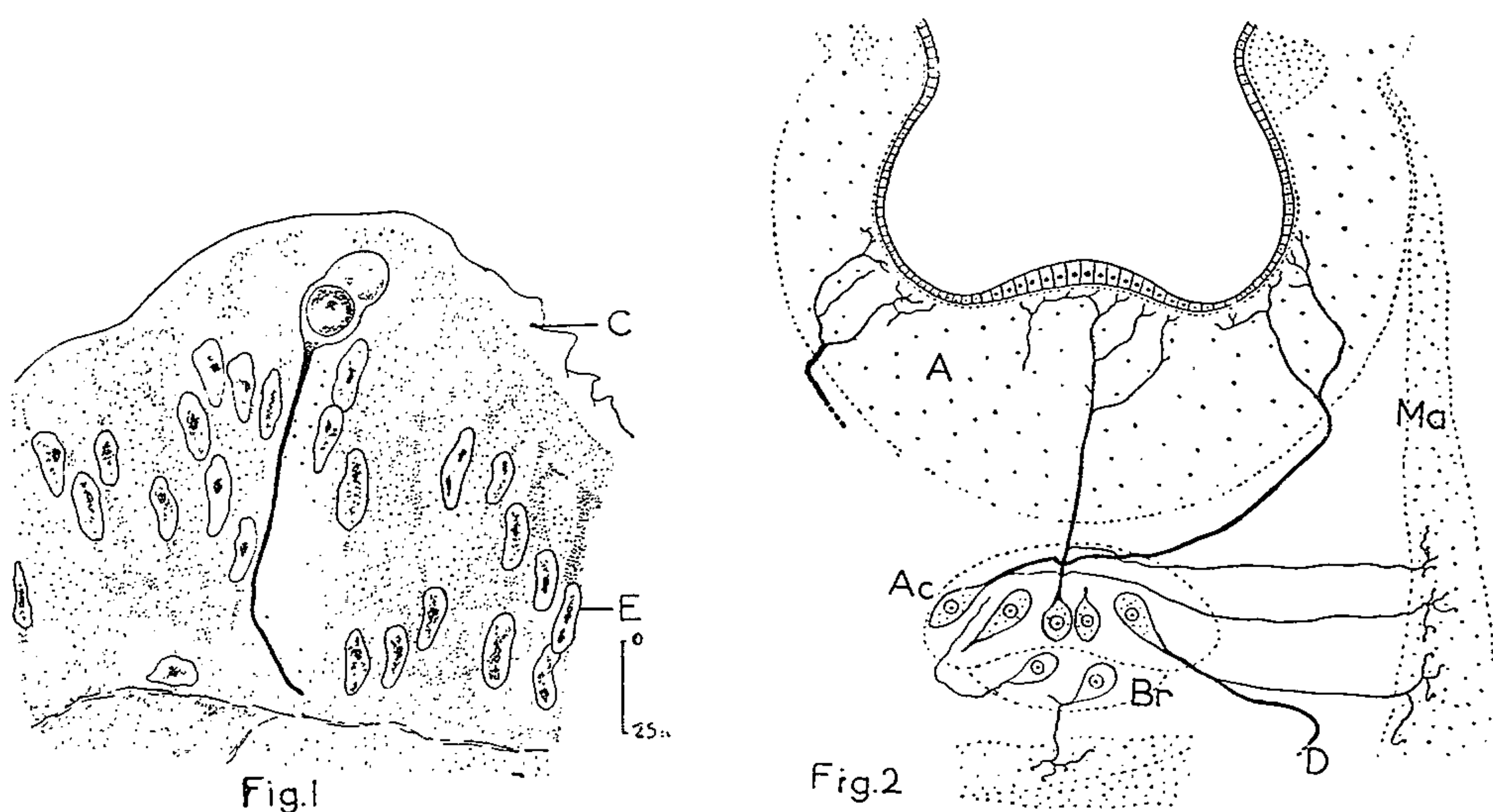


Fig. 1 Fig. 2

des axones innervant les muscles acétabulo-brachiaux (*fig.* 2, Ma). Il supposa aussi qu'il existait des rapports entre ganglion et plexus acétabulaire. Nous avons distingué, dans la partie acétabulaire de ganglions jeunes, trois catégories de neurones (*fig.* 2) :

1° des *cellules centrales*, au centre de la chambre, dont la dendrite perce le fond de l'acétabulum, traverse le plexus et donne un panache arrivant au contact de la couche dermique sous-épithéliale;

2° des *cellules bordantes* à la périphérie de la chambre, envoyant leur fibre vers le centre de la couronne qu'elles dessinent. Le dédoublement de ce prolongement s'effectue près du péricaryon, ce qui fournit une fibre fine et une de plus grosse section qui sort au bord opposé de la couronne cellulaire. Ainsi toutes ces grosses fibres se croisent au niveau d'un chiasma *intra-ganglionnaire*. Sorties du ganglion, elles se rassemblent en quatre nerfs qui percent la cupule acétabulaire à mi-chemin entre le fond de l'acétabulum et sa limite avec l'infundibulum ; leur destinée est la même que celle des dendrites des cellules centrales ;

3° des *cellules intermédiaires* qui ont leur cône fibrogène dirigé vers la base de la calotte acétabulaire du ganglion. Elles correspondent aux cellules décrites

([2]) *Rec. Zool. Suisse*, 2, p. 1-147.

par Guérin : leurs dendrites (*fig.* 2, D) gagnent le neuropile central, leurs axones plus fins innervent les muscles acétabulo-brachiaux.

Les cylindraxes de *toutes* les cellules précédemment décrites finissent par des terminaisons motrices simples. Ces neurones sont donc moteurs, comme le confirment aussi leurs caractères cytologiques. Si les cellules intermédiaires ne posent aucun problème, nous avons vu que les cellules centrales et bordantes perçoivent directement les excitations externes par leur axone plus fin. Nous proposons donc de considérer ces cellules comme des neurones *sensori-moteurs* et nous les rapprocherons des observations de G. Retzius ([3]) sur le Gastéropode *Limax agrestis*. Ces cellules sont groupées chez l'Octopus en un véritable ganglion renfermant par ailleurs des neurones indiscutables (neurones intermédiaires).

La *partie brachiale* du ganglion contient des neurones différenciés plus tardivement que les précédents, dépourvus de corps de Nissl et décelables dans des ganglions plus âgés. Leur rôle moteur restreint est limité à quelques muscles localisés sous le ganglion (*fig.* 2); en plus, ils établissent des communications avec la partie acétabulaire du ganglion, grâce à des *fibres commissurales* très fines.

En conclusion, nous avons décrit, pour la première fois chez les Céphalopodes, des cellules neurosensorielles. Nous avons aussi pu mettre en évidence des cellules qui, comme les précédentes, sont très primitives, et semblent posséder à la fois les fonctions sensitive et motrice; elles établissent les rapports entre le plexus acétabulaire et la partie acétabulaire du ganglion acétabulo-brachial, qui abrite aussi les seuls neurones décrits par Guérin dans cette formation. Sa chambre brachiale joue un rôle restreint dans l'innervation du bras et dans les relations entre les deux constituants de ce ganglion.

EMBRYOLOGIE. — *La mise en place des ébauches dans la nageoire dorsale de* Salmo. Note de M. YVES FRANÇOIS, présentée par M. Louis Fage.

La première manifestation des nageoires impaires que l'on peut situer, chez la Truite, vers le 15e jour après la fécondation, est un soulèvement de l'épiderme sur la ligne médiane dorsale qui aboutit à la formation d'un repli continu s'étendant de la nuque jusqu'à l'extrémité postérieure et contournant la queue pour se terminer à l'anus.

Les deux feuillets de ce repli, d'abord accolés, se séparent bientôt et l'espace compris entre eux et le bord dorsal des somites est occupé par un mésenchyme très lâche, un mesostoma dans lequel sont dispersées quelques cellules.

([3]) *Biol. Untersuch.;* Neue Folge, Bd. 4, p. 11-18.

Ce repli impair s'accroît peu à peu en hauteur. Vers le 20e jour débute la mise en place des matériaux de l'ébauche de la nageoire dorsale : sur l'embryon *in toto*, on voit s'installer, dans le repli, entre les 20e et 30e métamères environ, un blastème mésenchymateux dense.

L'examen des coupes transversales montre, à ce stade :

a. L'origine des cellules de ce mésenchyme. Tandis que la région moyenne, latérale des somites est déjà nettement différenciée en myotomes, la portion tout à fait dorsale est encore faite de cellules indifférenciées groupées en une calotte compacte. Il semble que ce soit à partir de cette région somitique non différenciée que migrent, vers le repli épidermique, les cellules du mésenchyme de l'ébauche dorsale.

b. La répartition de ce mésenchyme qui, au moins au début, n'occupe pas tout l'espace compris entre les deux feuillets épidermiques, mais se tasse contre eux en deux couches sous-épidermiques denses séparées par un espace à peu près vide ou, en tout cas, de moindre densité cellulaire.

Je désignerai sous le nom de *mésenchyme primaire* ce matériel résultant d'une première migration, qui constitue, en somme, une *formation paire*. Sa mise en place prend quelques jours.

Puis de petites protubérances apparaissent, vers le 24e ou le 25e jour, toujours dans la même région du bord dorsal encore indifférencié des 20e à 30e somites. Ces « *bourgeons musculaires* » (1) s'accroissent en direction du mésenchyme primaire, en longeant l'épiderme; leur base s'étire, ils se pédiculisent, puis perdent toute connection avec le somite. Il se forme ainsi environ une douzaine de paires de bourgeons musculaires, issu chacun d'un somite. Les premiers apparaissent vers le milieu de l'ébauche mésenchymateuse puis ils se montrent successivement en directions craniale et caudale.

En outre, si l'axe des bourgeons du milieu de l'ébauche est sensiblement perpendiculaire au bord des myotomes, ceux des extrémités sont assez fortement inclinés. Il semble que les bourgeons convergent vers la région centrale du blastème primaire.

Lorsque les bourgeons ont atteint leur place définitive contre le mésenchyme primaire, les coupes montrent, dans le plan sagittal, à la base de l'ébauche, un mésenchyme assez dense encore en relation, par des traînées cellulaires, avec la calotte dorsale indifférenciée des somites, réduite alors à une ou deux couches de cellules. Ces images histologiques suggèrent donc que ce « *mésenchyme secondaire* » axial, dont les noyaux sont d'ailleurs nettement plus petits que ceux du mésenchyme primaire ou des bourgeons musculaires, résulte donc d'une nouvelle migration cellulaire.

---

(1) DOHRN, *Mitt. Zool. Sta. Neapel.*, 5, 1884; HARRISON, *Arch. f. mikr. Anat.*, 45, 1895.

Les matériaux de l'ébauche indifférenciée de la nageoire dorsale se mettent donc en place en trois temps, à la suite de trois poussées cellulaires, toutes issues du bord dorsal indifférencié de quelques somites de la région préanale : 1° Migration, dans le repli impair, du *mésenchyme primaire* disposé en un blastème sous-épidermique ; 2° Migration des bourgeons musculaires, formations cellulaires compactes ; 3° Migration du *mésenchyme secondaire* qui monte de chaque côté le long de l'épiderme et, buttant contre les bourgeons musculaires, se dispose en un blastème médian à la base de l'ébauche de la nageoire.

La mise en place des matériaux est alors achevée. La différenciation va commencer. De fins filaments cornés, les actinotriches forment dans le mésenchyme primaire au voisinage de l'épiderme (2), un support précoce de la nageoire embryonnaire. Ils persistent chez l'adulte dans le bord distal de la membrane.

Le mésenchyme secondaire se concentre par endroit et donne de petites baguettes procartilagineuses courtes et droites, légèrement inclinées vers l'arrière : ce sont les ébauches des supports endosquelettiques, les axonostes. Entre ces baguettes, ce qui était les bourgeons musculaires se différencie pour fournir les muscles, tout au moins les plus importants (muscles érecteurs).

Puis à la base du repli, dans la bande longitudinale de mésenchyme qui s'étend alors au-dessus de la série des axonostes en formation, s'organisent de petites masses de mésenchyme dense qui se chondrifieront pour donner les baséostes. Enfin, distalement, des concentrations de cellules mésenchymateuses se disposent suivant des lignes parallèles partant des ébauches des baséostes et prolongeant l'axe des muscles érecteurs.

En dehors des ébauches des nageoires dorsale, caudale et anale, le repli épidermique impair s'accroît en hauteur pendant quelques temps. Mais, peu après l'éclosion (c'est-à-dire au moment où débute la différenciation dans l'ébauche de la dorsale) il commence à régresser et a complètement disparu un mois plus tard environ.

ZOOLOGIE. — *Sur une espèce nouvelle de* Danalia *parasite d'*Hapalocarcinus marsupialis *Stimpson.* Note de Mlle **Antoinette Fize**, présentée par M. Maurice Caullery.

L'observation faite à Nhatrang (Viet-Nam) des principaux stades du développement d'un Isopode Épicaride parasite d'*Hapalocarcinus marsupialis* Stimpson m'a permis de le déterminer comme une espèce nouvelle du genre *Danalia* dans le groupe des *Cryptoniscinæ* (*Liriopsidæ*).

M. Caullery (1908) (1) distingue les cinq phases suivantes du développe-

(2) Garrault, *Arch. Anat. microsc.*, 32, 1936.

ment des Épicarides : 1° incubation dans l'organisme maternel; 2° larve épicaridienne; 3° larve microniscienne (parasite sur les Copépodes pélagiques); 4° larve cryptoniscienne (♂ chez les *Cryptoniscinæ*); 5° parasitisme et métamorphose sur l'hôte.

J'ai observé des femelles à différents stades, des larves épicaridiennes à l'éclosion, et des larves cryptonisciennes. Je n'ai pu observer ni les larves micronisciennes, ni la métamorphose du cryptoniscien, mais la morphologie des larves épicaridiennes et cryptonisciennes est suffisante pour permettre une détermination précise du parasite.

Les femelles adultes. — Les femelles adultes sont toujours fixées sur la face dorsale de la carapace de l'hôte : *Hapalocarcinus marsupialis.* Utinomi (1944) [2] signale brièvement trois parasites qui appartiennent probablement aussi au genre *Danalia.* Ils sont plus normalement fixés sur l'abdomen de l'hôte. L'animal se présente sous la forme d'un sac recourbé en U de 3 à 4 mm de long sur 2 à 3 mm de diamètre lorsqu'il est complètement développé. Cette forme en U est caractéristique du genre *Danalia.* A ce stade, le parasite n'est plus qu'une vaste chambre incubatrice remplie d'embryons brassés par de lentes contractions. L'orifice de la chambre incubatrice est visible à la face inférieure. La trompe est constituée par un court pédoncule cylindrique à parois très fortement chitinisées et prolongée par quatre bras minces allongés, ancrés très fortement dans les tissus de l'hôte. La surface du sac est lisse, à l'exception de quelques « raies de renforcement » partant de l'orifice de la chambre incubatrice mais ne faisant pas le tour du sac.

Les larves épicaridiennes. — Les larves épicaridiennes mesurent 0,50 mm de long. Elles sont transparentes, à l'exception de la vésicule anale ronde, très fortement pigmentée en rouge-orange. Elles ne possèdent pas de tube anal. Elles sont du type de celles décrites par Caullery pour *Danalia curvata* Fraisse; elles possèdent en particulier des uropodes très développés : leur présence chez cette espèce est une confirmation de la valeur de l'opinion de Caullery qui y voit un caractère de la famille des *Liriopsidæ.*

Les mâles cryptonisciens. — J'ai récolté deux spécimens de mâles cryptonisciens fixés sur un parasite au stade femelle peu développé et un autre spécimen fixé directement sur la face dorsale de la carapace d'un *H. marsupialis* Stimp. Ils mesurent 1,05 mm de long sur 0,03 mm de large. Ils ont la forme typique mais ont une ornementation spécifique : des chromatophores rouge-vif entourent l'œil et forment une ligne marquée aux bords postérieurs de tous les segments.

---

(1) *Mitt. Stat. Zool. Neapel.*, Bd. 18, 1908, Heft. 4.

(2) *Palao Biol. Stat. Studies*, 2, n° 4, 1944, p. 696-697.

Ils présentent les caractères suivants, décrits par Caullery comme étant ceux du genre *Danalia* : « article basilaire de l'antennule allongé et à bord postérieur lisse, épaulettes coxales non dentées ». Ce sont surtout les 6^e

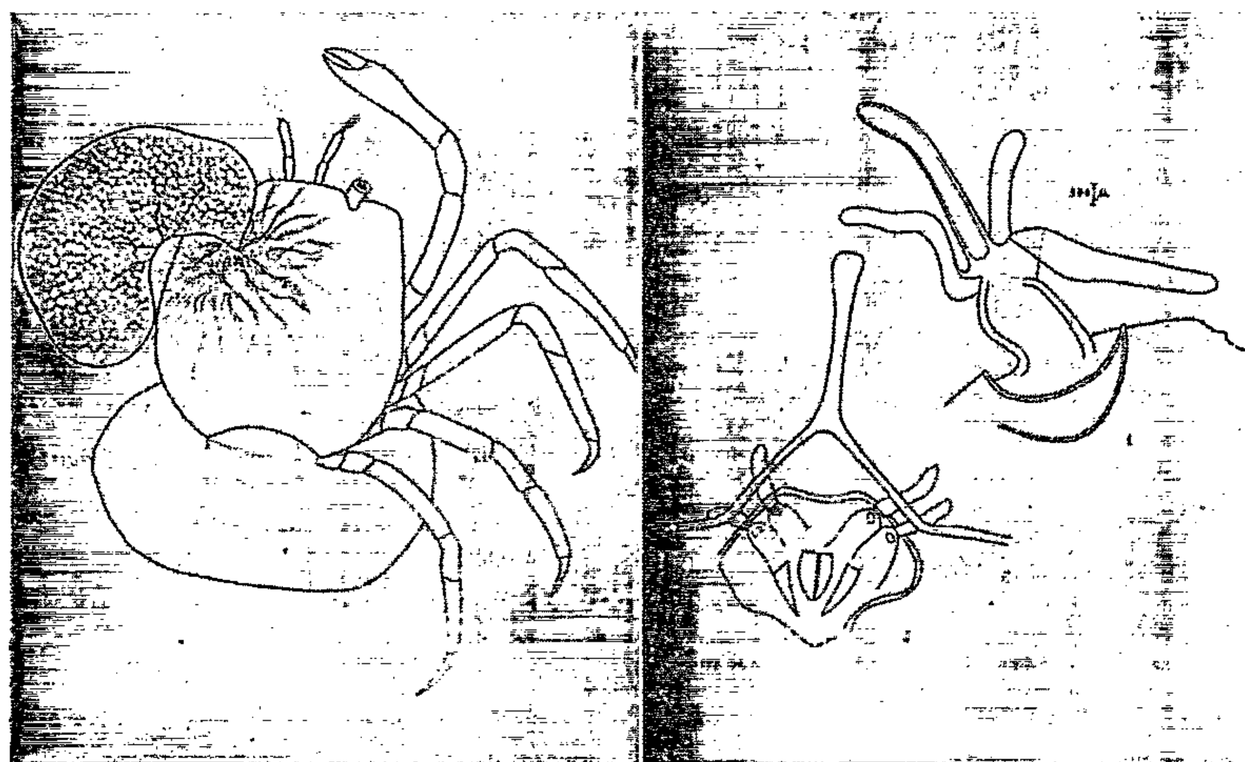


Fig. 1. Fig. 2.

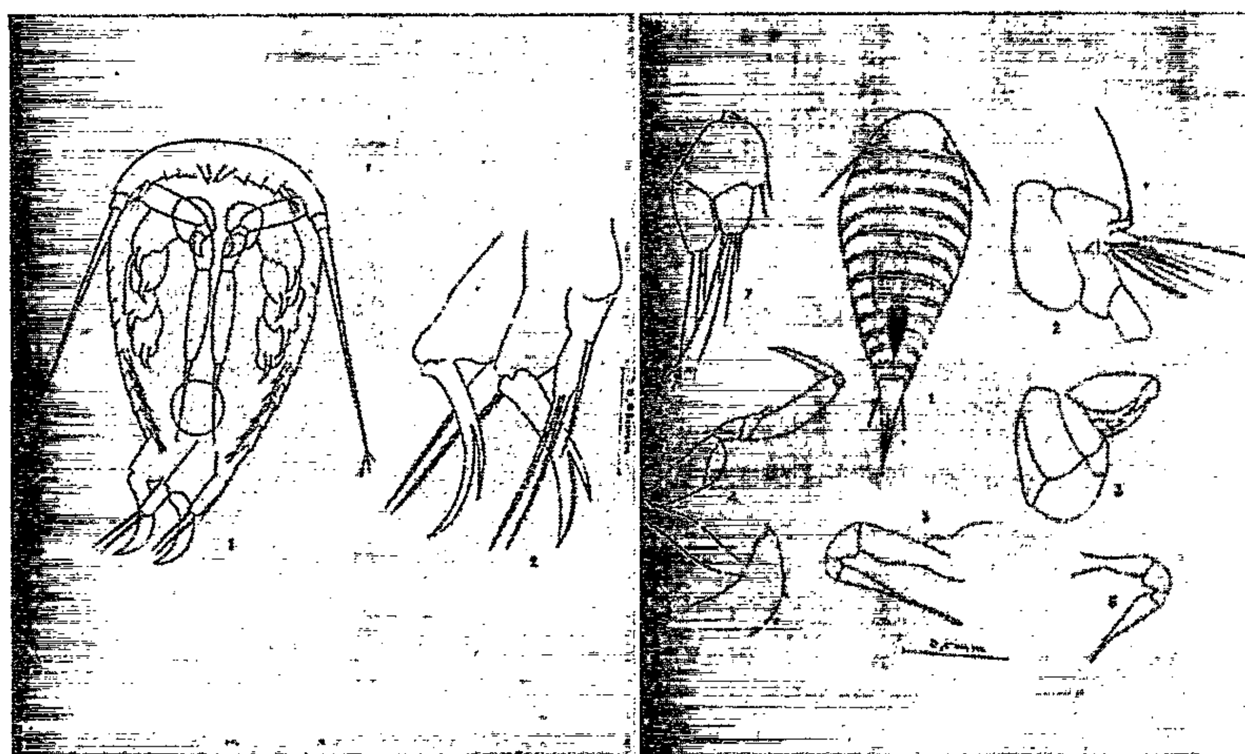


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 1. — *Danalia* ♀ sur *Hapalocarcinus marsupialis* ♀.

Fig. 2. — 1, Trompe de *Danalia*; 2, Orifice de la chambre incubatrice.

Fig. 3. — 1, Aspect de la face ventrale de la larve épicaridienne; 2, Détails des uropodes.

Fig. 4. — 1, Aspect de la face dorsale du ♂ cryptoniscien; 2, Antennule et deux premiers articles de l'antenne; 3, 1er péreiopode; 4, 4e péreiopode; 5. 6e péreiopode; 6, 7e péreiopode; 7, 1er pléopode. (Les appendices seulement sont à l'échelle.)

péreiopodes « à article terminal allongé en forme de sabre » et les 7e péreiopodes où « ce même article est plus court et globuleux à la base », qui constituent un très bon caractère générique. Douze espèces de *Danalia*

sont actuellement connues. Dans le cas présent, l'hôte particulier, la morphologie de la trompe, la surface lisse de la femelle, l'ornementation du mâle cryptoniscien sont des caractères suffisamment spécifiques pour justifier la création d'une espèce nouvelle que j'appellerai *Danalia hapalocarcini*. La famille des *Liriopsidæ* a été créée par Bonnier (1900), pour des parasites de Rhizocéphales, eux-même parasites de Décapodes, mais certaines espèces de *Danalia*, contrairement aux règles de spécificité des Épicarides, parasitent directement un Décapode. C'est le cas en particulier pour *Danalia ypsilon* Smith, que Smith (1906), Wimpenny (1927) et Veillet (1945) [3] ont observé sur *Galathea dispersa* Bate et *Galathea intermedia*, Lilljeborg sans découvrir aucune trace de Rhizocéphale.

Je n'ai pas non plus trouvé, dans le cas de *Danalia hapalocarcini*, de trace de Rhizocéphale. Cette nouvelle espèce constitue donc encore un cas de parasitisme direct de *Danalia* sur un Décapode.

PROTISTOLOGIE. — *Mise en évidence de « l'argyrome » chez une* Monocystinæ *Stein et imprégnation spécifique de la striation superficielle des Grégarines, par certaines des techniques argentiques.* Note de M. **Pierre de Puytorac**, présentée par M. Louis Fage.

Intérêt que représente l'emploi des imprégnations argentiques, sur frottis, pour l'étude de la striation fibrillaire longitudinale ectocytaire des Grégarines, et description d'un second exemple « d'argyrome » chez une Eugrégarine, cette fois, confirmant l'existence, chez certains de ces Sporozoaires, d'une structure périphérique externe, particulière, non reconnue jusqu'alors, le plus souvent.

Depuis 1937, date à laquelle Chatton a décrit, pour la première fois, chez une Schizogrégarine (*Lipotropha calliphoræ* Ch.) des lignes argyrophiles particulières, en forme d'anneau entourant le schizonte et successivement alignées selon son grand axe, aucun des auteurs qui se sont occupés de Grégarines n'a, par la suite, à notre connaissance, essayé de vérifier l'existence d'une telle structure ou d'en confirmer la présence chez d'autres espèces et, à plus forte raison, d'en préciser la signification. Aussi, bien que Chatton ait alors déclaré, à propos de ce constituant : « On peut prévoir que la phylogénie et la systématique des Sporozoaires tireront d'importantes précisions de sa connaissance plus détaillée », il n'a pas, lui-même, poursuivi de recherches dans ce sens et son observation est restée un cas unique et isolé.

Or, en appliquant aux Grégarines les méthodes usuelles d'imprégnation argentique, communément employées pour les Ciliés, nous avons mis en

[3] *Ann. Inst. Océanogr. Monaco*, 22, 1945, p. 319-325, *fig.* 30-31.

évidence une formation comparable à « l'argyrome annelé » de *Lipotropha calliphoræ*, chez *Monocystis agilis* Hesse. En effet, les trophozoïtes de cette Eugrégarine provenant des vésicules séminales de *Lumbricus herculeus* Sav. apparaissent littéralement encerclés, d'une extrémité à l'autre, par une dizaine de lignes ténues, isolées, délicates à révéler et à observer mais d'existence indiscutable (*fig.* 1). Au pôle antérieur, il existe un point argyrophile avec trois de ces anneaux et c'est à partir du dernier d'entre eux que débutent les stries épicytaires méridiennes (*fig.* 2). Ils sont

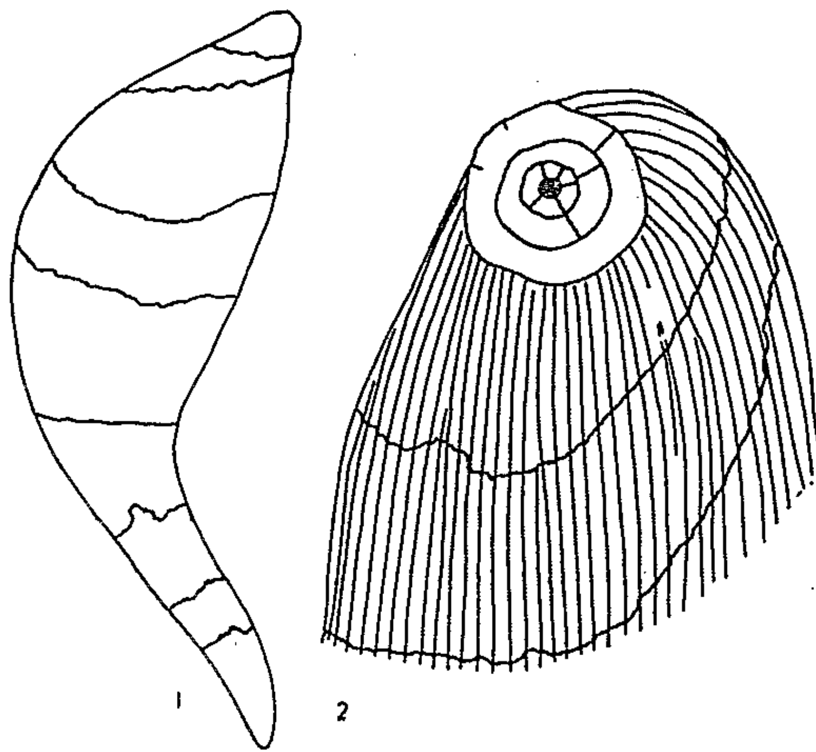


Fig. 1. — « Argyrome » à la surface du trophozoïte de *Monocystis agilis*. Gr : 230.
Fig. 2. — Partie antérieure de *Monocystis agilis* imprégnée, avec vue du pôle antérieur. Gr : 750.

concentriques, de faible diamètre, assez régulièrement circulaires, plutôt situés à peu près perpendiculairement à l'axe antéropostérieur de la cellule et reliés entre eux par quelques anastomoses rectilignes, en « rayons de roue », également imprégnables. Les cercles argyrophiles suivants, généralement de plus en plus distants l'un de l'autre au fur et à mesure que l'on approche de la région moyenne renflée du trophozoïte, sont disposés très obliquement par rapport aux côtes longitudinales, jusqu'à ce niveau. Puis, de là vers la partie postérieure du *Monocystis*, leur écartement réciproque diminue à nouveau, en même temps que s'atténue et disparaît leur inclinaison sur le grand axe du Sporozoaire (*fig.* 1). Ces lignes ne peuvent absolument pas être confondues avec les fibres circulaires du myocyte dont elles diffèrent par le nombre, la disposition et la situation. Celles-ci sont, en effet, nombreuses, serrées, régulières et internes par rapport aux fibres longitudinales alors que celles-là sont peu nombreuses, de trajet irrégulier, festonné et externes à ces mêmes fibres.

Ce dernier point de la comparaison est aisé à constater, car la striation

(1) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1583.

fibrillaire superficielle longitudinale des *Monocystis agilis* s'imprègne elle-même facilement, d'une façon élective (*fig.* 3).

Ce fait nous paraît général chez les Grégarines, car nous l'avons observé chez toutes les formes que nous avons étudiées à ce point de vue (*Nematocystis*, *Doliocystis*, *Selenidium*, *Stylorynchus*, *Didymophyes*, etc.). Nous le

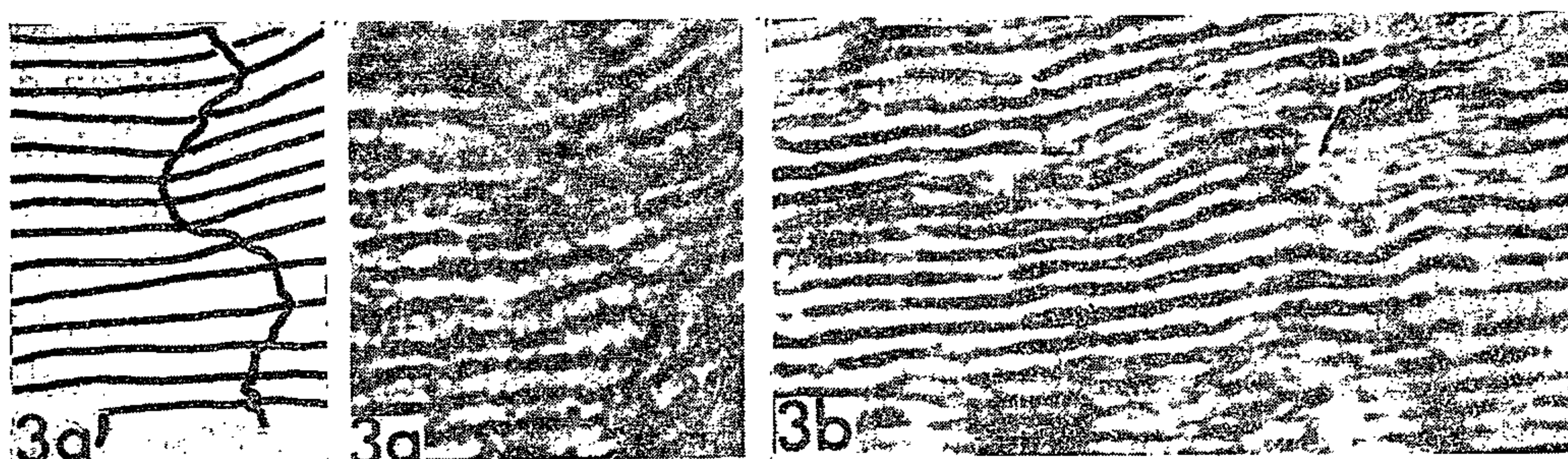


Fig. 3. — Microphotographies d'une portion de la surface de *Monocystis agilis* montrant en *b* la striation fibrillaire longitudinale imprégnée et en *a* un fragment d'une ligne argyrophile (« argyrome ») encerclant les fibres longitudinales. En 3*a'* schéma de la microphotographie 3*a*. Gr : 1300.

détaillerons ailleurs, avec les résultats obtenus, mais il est important de souligner déjà que l'imprégnation facilite beaucoup l'étude de la striation fibrillaire des Grégarines, aussi bien pour sa topographie que pour sa structure.

Chatton a cru pouvoir assimiler les lignes argyrophiles de sa Grégarine à l'argyrome des Ciliés. Or, nous avons montré (¹) que certains des énoncés de cet auteur sur les propriétés de cette substance devaient être corrigés. Une homologie entre les deux formations nous semble donc prématurée et elle paraît, actuellement, encore à démontrer.

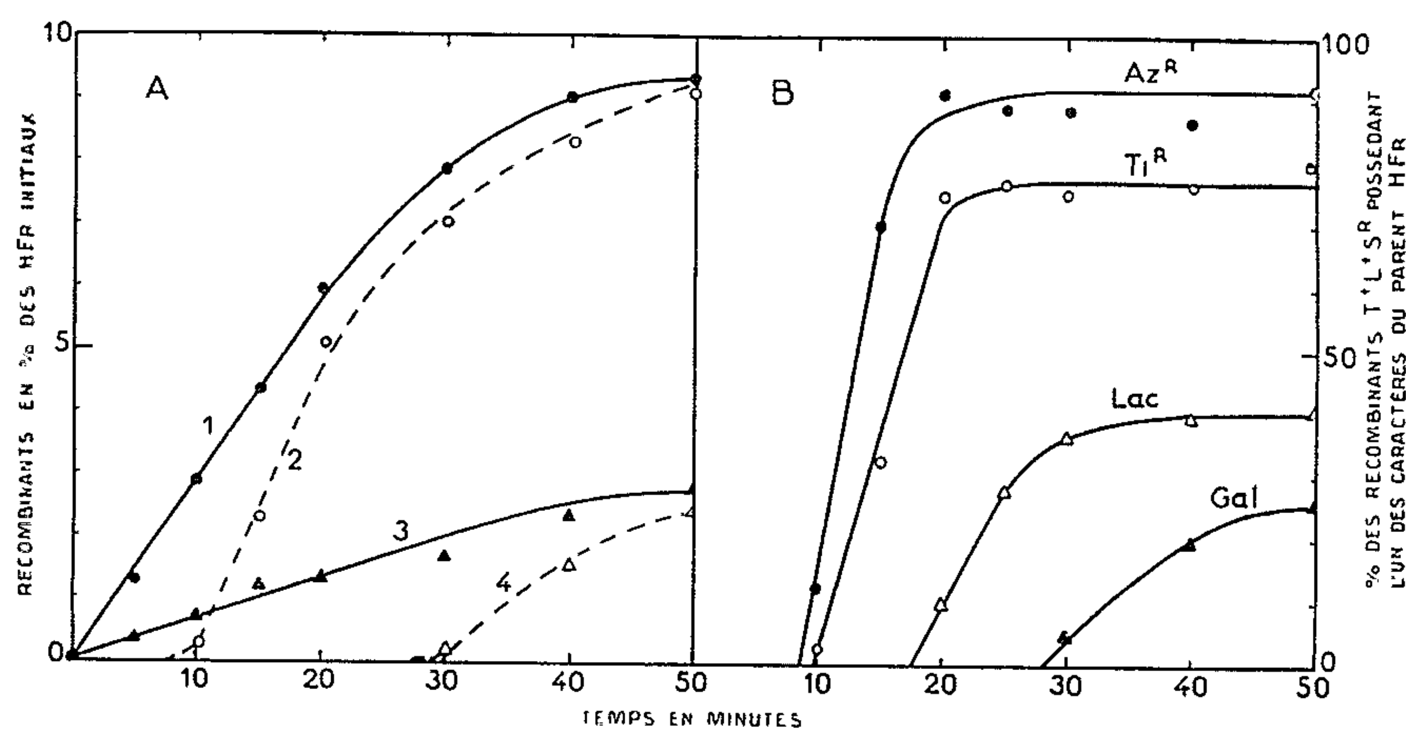
GÉNÉTIQUE. — *Sur le mécanisme du transfert de matériel génétique au cours de la recombinaison chez* Escherichia coli K12. Note de MM. **Élie L. Wollman** et **François Jacob**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Dans un croisement entre bactéries Hfr et F⁻, le transfert des caractères génétiques du parent Hfr qui pénètrent dans la bactérie F⁻ a lieu dans un ordre déterminé. Ce passage est assez lent pour qu'un traitement mécanique appliqué à temps variable permette de sectionner le segment chromosomique porteur de ces caractères et de régler ainsi la distribution, parmi les recombinants, des caractères transmis.

La haute fréquence de recombinaison observée entre bactéries Hfr et F^- ne porte que sur certains caractères génétiques (¹) qui sont, dans l'ordre :

(¹) W. Hayes, *Cold Spring Harb. Symp.*, 18, 1953, p. 75.

$TLAzT_1Lac_1Gal_bly\lambda$ (²) (synthèse de la thréonine T, de la leucine L, sensibilité au nitrure de sodium Az, au phage T_1, utilisation du lactose Lac du galactose Gal, lysogénie λ lyλ). Tout se passe comme si ces caractères étaient situés sur un segment limité par un point de rupture préférentielle R, les caractères situés au-delà de R, tels que S (streptomycine), étant transmis à basse fréquence (10^{-5} à 10^{-6}). Dans un croisement mettant en œuvre des bactéries non lysogènes $HfrT^+L^+Az^sT_1^sLac_1^+Gal_b^+S^s$ et $F^-T^-L^-Az^rT_1^rLac_1^-Gal_b^-S^r$, on peut suivre, en fonction du temps de contact entre Hfr et F^-, l'évolution du nombre de recombinants ayant reçu du Hfr des caractères relativement distants tels que T^+L^+ et Gal^+. Ce nombre augmente linéairement en fonction du temps (*fig.* A) pour atteindre, vers la 50ᵉ minute, un plateau qui, pour la sélection $T^+L^+S^r$ (courbe 1), représente environ 10 % du nombre initial de Hfr et seulement 2,5 % pour la sélection Gal^+S^r (courbe 3). Cette différence, et celle que révèle l'analyse génétique des recombinants (25 % des $T^+L^+S^r$ sont Gal^+ alors que 80 % des Gal^+S^r sont T^+L^+) indiquent une asymétrie de la recombinaison du segment TL-Gal.



Un mélange en bouillon de bactéries Hfr(10^7/ml) et F^-(5.10^8/ml) en voie de croissance exponentielle est préparé à temps 0 et agité à 37°. Des échantillons sont prélevés à temps variable, dilués, une fraction étant soumise au traitement mécanique, l'autre conservée comme témoin. A partir de chaque fraction des étalements sont faits sur milieux sélectifs.

Fig. A. — Fréquence, en fonction du temps, des recombinants $T^+L^+S^r$ (avant traitement, courbe 1; après traitement, courbe 2) et Gal^+S^r (avant traitement, courbe 3; après traitement, courbe 4).

Fig. B. — Analyse génétique des recombinants $T^+L^+S^r$ obtenus à partir des échantillons soumis au traitement mécanique. A chacun des temps indiqués, 120 recombinants ont été examinés. La distribution des caractères issus du parent Hfr est exprimée en fonction du temps auquel les échantillons ont été prélevés.

Afin de préciser la cinétique de la recombinaison, les bactéries en voie de conjugaison ont été, à des temps divers, soumises à des forces de friction dans un homogénéiseur à grande vitesse, traitement qui n'affecte pas la viabilité des

(²) E. L. Wollman et F. Jacob, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 455.

bactéries ([3]). Après traitement mécanique, l'apparition des recombinants est retardée (*fig.* A). Les recombinants $T^+L^+S^r$ (courbe 2) ne commencent à apparaître que dans les échantillons traités à 10 mn, les recombinants Gal^+S^r après 25 mn environ (courbe 4). Le nombre des recombinants augmente rapidement pour atteindre vers 50 mn le même niveau que les témoins. Le transfert des caractères génétiques du parent Hfr au F^- est donc distribué dans le temps, le passage de T^+L^+ étant plus précoce que celui de Gal^+.

Ce transfert progressif apparaît plus clairement encore si l'on compare la constitution génétique des recombinants $T^+L^+S^r$ selon qu'ils proviennent d'échantillons prélevés à temps variables et soumis ou non au traitement mécanique. En l'absence de traitement, cette constitution génétique reste constante quel que soit le temps du prélèvement. Pour 100 recombinants $T^+L^+S^r$ on retrouve toujours les caractères issus du parent Hfr dans des proportions semblables : Az^s 90 %, T_1^s 75 %, Lac_l^+ 40 %, Gal_b^+ 25 %. Après traitement mécanique ces proportions varient en fonction du temps d'application du traitement, les caractères du parent Hfr apparaissant parmi les recombinants $T^+L^+S^r$ dans l'ordre de leur liaison à TL (*fig.* B). Après 50 mn les recombinants provenant d'échantillons traités ont la même constitution génétique que les recombinants des échantillons témoins. On peut donc, en quelque sorte, dresser une carte génétique, en unités de temps.

De ces expériences on peut tirer les conclusions suivantes :

1° Le segment du chromosome de la bactérie Hfr sur lequel porte la haute fréquence de recombinaison est un segment orienté $\overleftarrow{O-R}$, l'ordre de la transmission des caractères étant fonction de leur distance de l'origine inconnue O. La probabilité, pour un caractère donné, d'apparaître parmi les recombinants est d'autant plus faible qu'il est plus éloigné de l'origine O.

2° Il peut y avoir recombinaison génétique lorsqu'un petit fragment seulement du chromosome du parent Hfr est transmis à une bactérie F^-, ce qui correspond à la conception de Hayes ([1]). Quant au mécanisme d'intégration du matériel génétique transmis, la recombinaison chez *E. coli* K 12 semble donc devoir être rapprochée de la transduction ([4]).

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Étude de la réversibilité de la glycolyse dans la levure de boulangerie à l'aide d'éthanol* 2-C^{14}. Note de MM. **Jean-Paul Aubert** et **Gérard Milhaud**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Nous avons dégradé le tréhalose, l'acide 3-phosphoglycérique, l'acide phosphoénolpyruvique et l'alanine synthétisés par la levure à partir d'éthanol 2-C^{14}, pour en discuter le mode de formation.

([3]) T. F. Anderson, *Bot. Rev.*, 15, 1949, p. 477.

([4]) N. D. Zinder et J. Lederberg, *J. Bact.*, 64, 1952, p. 679.

Dans une Note précédente (1), nous avons montré l'incorporation par la levure de la radioactivité de l'éthanol 1.2-C^{14} dans certains corps de la glycolyse et dans le tréhalose. L'utilisation d'éthanol 2-C^{14} permet de déterminer le mode de marquage du tréhalose, de l'acide 3-phosphoglycérique, de l'acide phosphoénolpyruvique et de l'alanine et de proposer un mécanisme de formation de ces composés.

TECHNIQUES. — A. *Généralités.* — Les conditions de culture et d'incubation en présence d'éthanol ainsi que la préparation des chromatogrammes et des radioautogrammes ont été décrites précédemment (1), (2). L'éthanol 2-C^{14} (29 μC/mg) a été préparé à partir de glucose 1-C^{14} par fermentation alcoolique.

B. *Méthodes de dégradation.* — Avant d'être soumis à la dégradation, le tréhalose est hydrolysé en glucose (ClH 1*n*, 2 h à 100°), l'acide 3-phosphoglycérique en acide glycérique (polidase S 48 h à 37°), l'acide phosphoénolpyruvique en acide pyruvique (SO_4H_2 1*n*, 1 h à 100° en présence d'acide pyruvique entraîneur). Le glucose, l'acide glycérique et l'alanine radioactifs sont à nouveau chromatographiés sur papier dans le système de solvants : N-butanol-éthanol-eau (52,5-31-16,5). On élue les taches et procède aux dégradations en présence de 200 à 400 μM d'entraîneur.

Glucose. — Conversion en CO_2, éthanol et acide lactique par *Leuconostoc mesenteroides* (3). L'alcool est oxydé en acétate (4), l'acétate est dégradé par la méthode de Phares (5). L'acide lactique est décarboxylé selon la méthode de Friedemann (6), l'acétaldéhyde résultant est dégradé à l'iode en milieu alcalin.

Acide glycérique. — Dégradation par l'acide périodique (7).

Acide pyruvique. — Décarboxylation au sulfate cérique selon la méthode de Cl. Fromageot et P. Desnuelle (8) modifiée, puis dégradation de l'acide acétique (5).

Alanine. — Dégradation selon la méthode de van Slyke modifiée par Benson (9). L'acétaldéhyde est dégradé par l'iode en milieu alcalin.

La radioactivité totale des composés précédents est déterminée par oxydation au persulfate (10).

---

(1) G. MILHAUD et J.-P. AUBERT, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 2178.
(2) J.-P. AUBERT et G. MILHAUD, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 1943.
(3) I. C. GUNSALUS et M. GIBBS, *J. Biol. Chem.*, **194**, 1952, p. 871.
(4) M. GIBBS et R. D. DEMOSS, *J. Biol. Chem.*, **207**, 1954, p. 689.
(5) E. F. PHARES, *Arch. Biochem, Bioph.*, **33**, 1951, p. 173.
(6) T. E. FRIEDEMANN et A. I. KENDALL, *J. Biol. Chem.*, **82**, 1929, p. 23.
(7) J. A. BASSHAM, A. A. BENSON et M. CALVIN, *J. Biol. Chem.*, **185**, 1950, p. 781.
(8) *Biochem. Z.* **279**, 1935, p. 174.
(9) In M. CALVIN et coll. *Isotopic Carbon*, J. Wiley, New-York, 1949, p. 260.
(10) S. WEINHOUSE, *Ibid.*, p. 94.

RÉSULTATS. — Dans le tableau ci-dessous, la radioactivité présente dans chaque atome de carbone est exprimée en pour-cent de la radioactivité totale incorporée dans le composé.

Glucose provenant du tréhalose.		*Acide 3-phosphoglycérique.*		*Acide phosphoénolpyruvique*		*Alanine.*	
C_1........	25	C_3........	44	C_3........	45	C_3........	46
C_2........	16	C_2........	34	C_2........	34	C_2........	33
C_3........	10	C_1........	22	C_1........	21	C_1........	21
C_4........	8						
C_5........	15						
C_6........	26						

DISCUSSION. — La similitude du marquage des atomes C_1 et C_6, C_2 et C_5, C_3 et C_4 du glucose indique une synthèse par condensation de deux fragments identiques en C_3. D'autre part le mode de marquage des acides phosphoénolpyruvique et 3-phosphoglycérique suggère que ces corps sont bien les précurseurs du glucose et du tréhalose.

Le marquage relatif des différents atomes de carbone permet en outre d'envisager le mode de formation des corps en C_3. On connaît actuellement la possibilité d'une double origine à partir des corps en C_2. Par l'intermédiaire du cycle citrique, l'acide pyruvique dérive de l'acide oxaloacétique, d'autre part cet acide peut se former par carboxylation d'un fragment en C_2. En partant d'éthanol 2-C_{14}, dans la première hypothèse, la symétrie au stade umarique implique une identité de marquage du C_3 et du C_2, le C_1 atteignant au plus la moitié de la valeur de chacun des deux autres atomes de carbone. Dans la seconde hypothèse, on obtient un acide pyruvique essentiellement marqué dans le C_3 et sans doute légèrement dans le C_1 par suite de la faible radioactivité du CO_2 réincorporé. Les résultats expérimentaux peuvent s'expliquer en supposant la coexistence des deux mécanismes : une partie de l'acide pyruvique provenant du cycle citrique étant du type $C^{++} — C^{++} — C^{+}$ et l'autre provenant de la carboxylation étant du type $C^{++} — C — C^{+}$.

Le mode de marquage de l'alanine s'explique de la même manière.

CONCLUSION. Le tréhalose synthétisé par la levure à partir d'éthanol est formé par la condensation de fragments identiques en C_3. Le marquage des corps en C_3, acide phosphoénolpyruvique, acide 3-phosphoglycérique et alanine est en accord avec une origine double : carboxylation d'un fragment en C_2 et formation par l'intermédiaire du cycle citrique.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Étude chromatographique du phosphatide de* Mycobacterium marianum (1). Note de MM. **Georges Michel** et **Edgar Lederer**, présentée par M. Jacques Duclaux.

La chromatographie du phosphatide de *Mycobacterium marianum* sur acide silicique-célite donne plusieurs fractions bien distinctes. Parmi les substances azotées présentes dans les fractions obtenues, nous avons identifié la colamine qui n'avait pas encore été trouvée dans les phosphatides de Mycobactéries.

Les lipides de *Mycobacterium marianum* (2) ont été extraits suivant la méthode d'Anderson (3). La fraction phosphatidique brute, insoluble dans l'acétone bouillante, a été d'abord purifiée par filtration sur poudre de cellulose (4), puis chromatographiée sur une colonne d'acide silicique-célite (2 : 1) (5), avec élution par un gradient de méthanol dans le chloroforme. Cette méthode a déjà donné des résultats intéressants avec les phosphatides de *M. phlei* et *M. tuberculosis*, souche H-37 Rv S. R. (6). Nous avons ainsi obtenu cinq fractions (A à E); la fraction B a été rechromatographiée dans les mêmes conditions et a donné les éluats B_1, B_2 et B_3.

Fractions	A	B_1	B_2	B	C	D	E
% du phosphatide total	4	17	10	8	18	29	14
R_F dans phénol-eau-ammoniaque	0,9	0,9	0,7	0,4	0,4	0,4	0,4
Point de fusion (°C)	40-43	65-75	73-75	192-194	165-173	175-190	197-200
Phosphore (%)	0,6	0,7	1,5	2,3	3,0	3,0	2,9
Sucres	traces	traces	glucose 5,3%	mannose 7,1%	traces	traces	mannose 5,0%
Glycérol	+	+	+	+	+	+	+
Inositol	0	0	0	+	+	+	+++
Acide α, ε-diaminopimélique	+	+	+	+	+	+	+
Ornithine	+	+	++	+	+	+	+
Lysine	traces	traces	traces	traces	+	+	+
Colamine	»	»	»	»	2,5%	+++	+++

Élution des fractions A et B_1 par $CHCl_3$, B_2 à D par un gradient de 0 à 50% de CH_3OH dans $CHCl_3$, E par un gradient d'éther de 0 à 10% dans $CHCl_3—CH_3OH$ (1 : 1). Identification des acides aminés par chromatographie et électrophorèse sur papier. Le nombre de + indique approximativement la concentration.

(1) 36e Comm. sur les constituants des Mycobactéries; 35e Comm. : J. Asselineau et A. Ginsburg, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (sous presse).

(2) Sœur Marie-Suzanne et G. Penso, VIe *Congresso Int. di Microbiol.*, Riassunti delle Communicazioni, 1953, p. 655.

(3) R. J. Anderson, *J. Biol. Chem.*, 74, 1927, p. 525.

(4) C. H. Lea et D. N. Rhodes, *Biochem. J.*, 54, 1953, p. 467.

(5) J. M. McKibbin et W. E. Taylor, *J. Biol. Chem.*, 196, 1952, p. 427.

(6) E. Vilkas et E. Lederer, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1156.

Le tableau résume les caractéristiques de ces fractions et les résultats des analyses effectuées sur ces préparations.

On voit que les fractions présentent des différences considérables de R_F, de point de fusion, de teneur en phosphore, en sucres, en inositol et en colamine. Relevons encore que les fractions A, B_1, C et D ne contiennent que des traces de sucres, tandis que les fractions B_2, B_3 et E en contiennent jusqu'à 7,1 %. La présence de *glucose* [identifié par chromatographie sur papier, par la réaction de B. Mendel, A. Kemp et D. K. Myers (7) et par l'action de glucose-oxydase (8)] est à remarquer, étant donné que le seul sucre identifié jusqu'à présent dans les phosphatides des Mycobactéries est le mannose.

Les fractions C, D et E contiennent de la *colamine*; c'est la première fois que cette substance est trouvée dans un phosphatide de Mycobactérie (9); c'est pourquoi nous avons tenu à l'identifier avec précision.

Identification de la colamine. — La fraction C contient une substance réagissant à la ninhydrine, dont le comportement est identique à celui de la colamine lors de l'électrophorèse sur papier et de la chromatographie sur papier avec les solvants suivants : phénol-eau-ammoniac, butanol-eau-acide acétique, phénol tamponné à pH 4, pH 7,5 et pH 9, selon E. F. Mc Farren (10). La N-dinitro-2.4 phényl (DNP)-colamine (11) préparée à partir de l'hydrolysat chlorhydrique de la fraction C a été comparée avec la DNP-colamine authentique; les deux préparations fondent à 86-89°, le mélange ne donne pas de dépression du point de fusion. Les spectres d'absorption sont identiques : maxima à 260-265 mμ et 355 mμ. Sur papier siliconé (12) les R_F des DNP-colamines synthétique et naturelle sont identiques. Les courbes d'élution lors de la chromatographie sur colonne d'acide silicique-célite (2 : 1) (13) sont analogues pour les dérivés synthétique et naturel, le mélange se comporte comme les composés purs.

---

(7) *Biochem. J.*, 56, 1954, p. 639.

(8) Test spécifique inédit du D-glucose d'après A. S. Keston, utilisé par H. NOLL et H. BLOCH, *J. Biol. Chem.*, 214, 1955, p. 251.

(9) Les substances azotées identifiées jusqu'à présent dans les phosphatides de Mycobactéries sont : l'hydroxylysine (M. BARBIER et E. LEDERER, *Biochim. Biophys. Acta*, 8, 1950, p. 590), l'ornithine (T. GENDRE et E. LEDERER, *Ann. Acad. Sc. Fenn.*, Sér. A, II; *Chemica*, n° 60, 1955, p. 313), les acides glutamique et aspartique, alanine, proline et glycocolle (6); pour une revue récente sur les lipides des Bactéries, *voir* J. ASSELINEAU et E. LEDERER, *Progr. Chim. Subst. org. Nat.*. 10, 1953, p. 170-273.

(10) *Anal. Chem.*, 23, 1951, p. 168.

(11) F. SANGER, *Biochem. J.*, 39, 1945, p. 507.

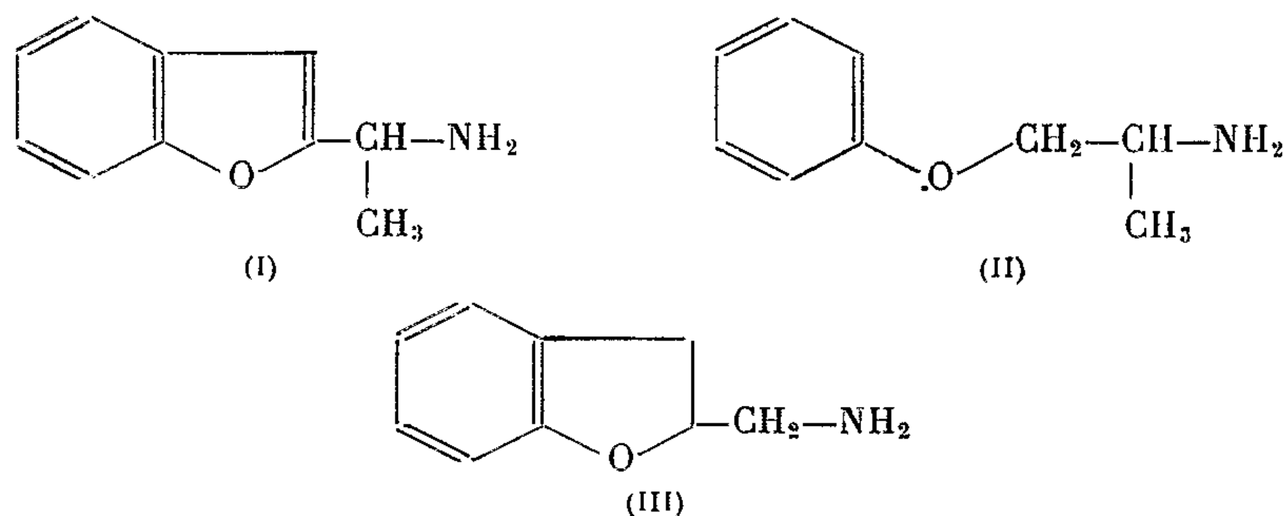
(12) M. JUTISZ, M. PRIVAT DE GARILHE, M. SUQUET et CL. FROMAGEOT, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 36, 1954, p. 117.

(13) W. GRASSMANN, H. HÖRMANN et H. ENDRES, *Z. physiol. chem.*, 296, 1954, p. 208.

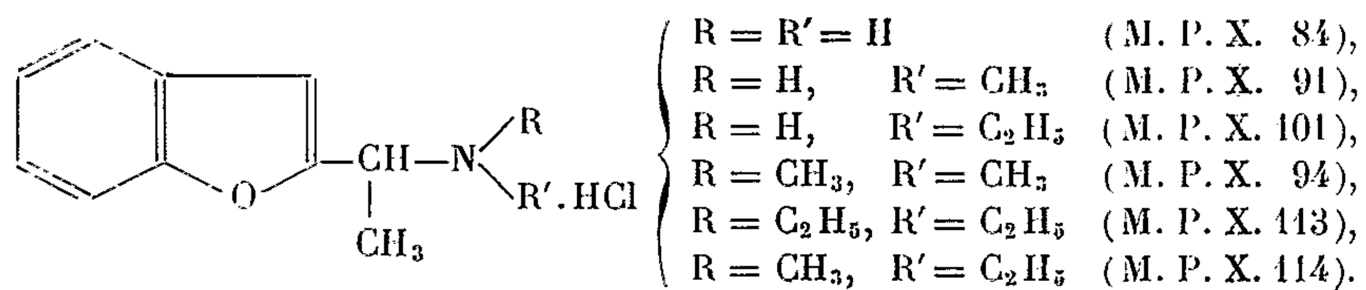
PHARMACOLOGIE. — *Étude pharmacologique des (amino-2_1 éthyl)-2 benzofuranes.* Note (*) de M. **Henri Schmitt**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les (amino-2_1 éthyl)-2 benzofuranes provoquent chez le Chien : apnée, bradycardie et hypotension. Ces phénomènes sont abolis par section des nerfs vagues. L'injection de ces corps dans les cavités cardiaques et les gros vaisseaux montrent qu'ils excitent des chimiorécepteurs pulmonaires. Les phénomènes qu'ils provoquent relèvent donc d'un effet Bezold-Jarisch.

Les amino (2_1 éthyl-2) benzofuranes (I) ([1]) présentent avec les β-phénoxyisopropylamines (II) ([2]), dont nous avons étudié précédemment la pharmacologie des analogies structurales. Ces corps se rattachent également aux aminométhylcoumaranes (III) étudiées par Fourneau et Bovet ([3]).



Nous avons étudié six dérivés substitués de façon diverse sur l'azote :



Ces six corps possèdent des propriétés physiologiques analogues. Injectés au chien chloralosé, ils provoquent, de 1 à 5 mg/kg, des manifestations respiratoires et cardiovasculaires caractéristiques. Une apnée pouvant persister plusieurs minutes suit l'injection des M. P. X. 101, 113 et 114.

(*) Séance du 13 juin 1955.

([1]) M. Polonovski, M. Pesson et H. Kornovski, *Comptes rendus*, **240**, 1954, p. 319.

([2]) M. Polonovski, H. Schmitt et A. Pelou, *Arch. Int. Pharmacod. Therap.*, **94**, 1953, p. 127.

([3]) E. Fourneau, D. Bovet et J. Maderni, *C. R. Soc. Biol.*, **115**, 1934, p. 1215.

Les trois autres composés, tous trois méthylés, produisent soit une polypnée, soit le plus souvent une réponse en trois temps : apnée, polypnée et apnée. Pour tous ces composés, la réponse respiratoire est abolie par la section des deux nerfs vagues, au cou.

Une bradycardie et une chute importante de la pression artérielle apparaissent en même temps que l'apnée. L'injection préalable d'atropine ou de ganglioplégiques abolit la bradycardie. La section des nerfs vagues la fait également disparaître. Cependant, l'hypotension persiste encore bien qu'atténuée dans tous les cas.

Signalons que les réponses s'affaiblissent rapidement après plusieurs administrations successives de ces corps.

L'injection de faibles doses de ces corps dans la carotide commune du Chien ne provoque ni réponse respiratoire, ni réponse cardiovasculaire. Ces corps n'excitent donc pas les chimiorécepteurs du sinus carotidien. Leur injection dans les cavités cardiaques gauches ne diminue pas le temps de latence et n'augmente pas l'ampleur de la bradycardie. Par contre, l'injection de faibles doses (1 à 2 mg) de ces dérivés du benzofurane dans les cavités cardiaques droites et surtout dans l'artère pulmonaire provoquent l'apparition d'un ralentissement cardiaque marqué, après un temps de latence très court (3 à 8 s). La bradycardie est donc réflexe et provoquée par l'excitation de chimiorécepteurs pulmonaires.

Signalons que 5 à 10 mg/kg de ces corps diminuent l'hypertension provoquée par injection d'adrénaline.

Les (amino-2_1 éthyl)-2 benzofuranes provoquent donc un effet Bézold-Jarisch typique [4]. Cependant, ils excitent électivement les chémorécepteurs pulmonaires, ce qui les différencie de la plupart des corps produisant cet effet [5].

IMMUNOLOGIE. — *Sur l' « immunité » dans les paludismes.*
Note (*) de M. **Louis Parrot**, transmise par M. Edmond Sergent.

Il y a intérêt à distinguer toujours l'*immunité vraie* de la *prémunition*. L'existence d'un stade terminal d'immunité vraie dans les paludismes de l'Homme et des animaux, maladies à prémunition typiques, n'est pas démontrée; la résistance sans infection concomitante, signalée parfois chez d'anciens porteurs de *Plasmodium*, correspond vraisemblablement à un état de *prémunition résiduelle*.

Pris dans l'acception de pouvoir de résistance acquis contre une maladie infectieuse par suite d'une première atteinte de cette maladie, le mot

---

(4) G. S. Dawes et J. H. Comroe, *Physiol. Rev.*, 34, 1954, p. 107.
(5) R. Bagoury et A. Samaan, *J. Roy. Egypt. Med. Assoc.*, 24, 1941, p. 311.

(*) Séance du 13 juin 1955.

d' « immunité » ne correspond pas entièrement à la chose définie : l'immunité n'est pas une, en effet, dans son essence. D'après les rapports de la résistance acquise avec le cours des infections qui la provoquent, on y peut distinguer deux modalités : 1° une immunité *post-infectieuse*, *succédant* à l'infection et persistant longtemps après la guérison microbiologique; c'est l'immunité *vraie*, stérilisante, celle qui se manifeste habituellement après les maladies infectieuses aiguës, cycliques; 2° une immunité *co-infectieuse*, *contemporaine* de l'infection et *cessant* lorsque celle-ci a disparu; c'est l'immunité *relative* (von Wasiliewsky, 1902) ([1]), commune aux maladies qui, après un épisode plus ou moins aigu de première invasion ou même d'emblée parfois, comportent un long stade métacritique d'infection chronique latente. Pour la clarté et la commodité du langage, Edmond Sergent, A. Donatien et nous-même avons proposé, en 1924, de désigner l'immunité relative par le terme simple de *prémunition*, aujourd'hui généralement reçu, même à l'étranger ([2]). Les différences physiopathologiques qui séparent l'immunité vraie de la prémunition — disparition des infections immunisantes, d'une part; persistance des infections prémunissantes de l'autre — apparaissent si importantes du point de vue pratique comme du point de vue spéculatif, que l'emploi du mot immunité tout court pour désigner des phénomènes de résistance relevant en réalité de la prémunition est une source de confusion, d'incompréhension et de malentendus fréquents.

La prémunition accompagne toutes les maladies causées par des Protozoaires sanguicoles, les paludismes de l'Homme et les paludismes des animaux en particulier. La démonstration péremptoire de son existence résulte du décèlement de l'infection paludéenne qui la détermine. Or, il arrive que, faute de l'emploi opportun de tous les moyens de laboratoire (examen microscopique direct du sang, splénectomie, isodiagnostic, épreuves d'infection et de réinfection) nécessaires pour la révéler, l'infection latente passe inaperçue. On peut donc croire que le sujet infecté a radicalement guéri et, s'il résiste en outre à une réinoculation homologue, conclure erronément qu'à la prémunition a succédé chez lui un état d'immunité proprement dite.... En fait, aucun expérimentateur n'a encore apporté, à notre connaissance, la preuve irréfutable d'une immunité palustre vraie secondaire ou « résiduelle », suivant l'expression de J. A. Sinton ([3]), consécutive à la prémunition.

([1]) Encore nommée immunité-tolérance, immunité d'infection ou de surinfection, immunité labile, immunité concomitante, etc.

([2]) Ed. Sergent, L. Parrot et A. Donatien, *Bull. Soc. Path. exot.*, 17, n° 1, 1924, p. 37-38.

([3]) *Proceed. Roy. Soc. Med.*, 31, n° 11, 1938, p. 1298-1302.

Au surplus, cette immunité secondaire supposée dure peu — généralement quelques mois, dit-on — en contraste avec l'immunité vraie dont on sait la longue persistance habituelle. En admettant qu'elle existe, c'est-à-dire qu'une courte période de résistance sans infection active prenne place entre la guérison microbiologique du sujet infecté et le retour de sa sensibilité aux réinoculations homologues, on est fondé à penser qu'elle correspond simplement au temps nécessaire à l'organisme pour éliminer, par le jeu de la phagocytose, les déchets, cytoplasmiques, nucléaires et pigmentaires, d'un parasitisme récemment éteint. Et puisque l'état réfractaire dépend alors de la présence actuelle d'éléments antigéniques dans l'économie, il s'agit là encore de *prémunition*, — d'une *prémunition résiduelle*.

A 15 h 45 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

Sur la proposition du Comité National, la délégation française à la XVIIIe Conférence et au XIVe Congrès de l'**Union internationale de Chimie pure et appliquée**, qui auront lieu à Zurich, du 20 au 28 juillet 1955, est ainsi composée :

MM. **Charles Dufraisse**, **Georges Chaudron**, Membres de l'Académie ; **Georges Champetier**, **Raymond Delaby**, **Albert Kirrmann**, **Maurice Letort**, **Raymond Paul**, **Pierre Piganiol**, **Léon Velluz**.

La Commission nommée à cet effet présente deux listes de savants qui pourront être élus à deux des places d'Associés étrangers nouvellement créées.

La séance est levée à 17 h 20 m.

L. B.

ERRATA.

(*Comptes rendus* du 2 mai 1955.)

Note présentée le même jour, de MM. *Paul Abadie*, *Robert Charbonnière*, *André Gidel*, *Pierre Girard* et *André Guilbot*, Les spectres d'absorption diélectriques de la cellulose, de l'amidon et de leurs sucres constitutifs :

Page 1772, 11e ligne en remontant, *au lieu de* en position 3, 5 et 6, *lire* en position 2, 3 et 6.

(*Comptes rendus* du 9 mai 1955.)

Note présentée le 2 mai 1955, de M. *Daniel Balesdent*, Détermination des chaleurs de formation des oxydes de cuivre :

Page 1887, 10e ligne, *au lieu de* $Q^0_{CuO} = 39\,500 \pm 250$, *lire* $Q^0_{CuO} = 37\,500 \pm 250$.



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 27 JUIN 1955.

PRÉSIDENCE DE M. LOUIS FAGE.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **PRÉSIDENT** annonce le décès survenu à Évian, le 22 juin 1955, de M. **PAUL BECQUEREL**, Correspondant pour la Section de botanique. Il invite l'Académie à se recueillir en silence, pendant quelques instants, en signe de deuil.

L'allocution nécrologique d'usage sera présentée en l'une des prochaines séances par M. **RAOUL COMBES**.

M. **ALBERT PÉRARD** signale à l'Académie la présence de M. **GINO CASSINIS**, Correspondant de l'Académie, Professeur à l'École polytechnique de Milan. M. le Président souhaite la bienvenue à celui-ci et l'invite à prendre part à la séance.

Notice nécrologique sur MAURICE JAVILLIER (1875-1955)
Membre de la Section d'Économie rurale,

par M. **MAURICE LEMOIGNE**.

Né le 5 février 1875, **JEAN MAURICE JAVILLIER** fait ses études à Paris et, en 1898, est Pharmacien et licencié ès sciences. Chef de travaux, puis Professeur à l'École de Médecine et de Pharmacie de Tours de 1900 à 1909, il fréquente assiduement au Muséum d'Histoire naturelle puis à l'Institut Pasteur le laboratoire de notre confrère Gabriel Bertrand.

Maître de conférences en 1919, puis Professeur de Chimie biologique en 1927 à la Faculté des Sciences de Paris, il est, de 1922 à 1927, Directeur du laboratoire de Chimie physiologique du Centre de Recherches sur l'alimentation, dépendant de l'Institut des Recherches agronomiques et, en 1931, Professeur de Chimie agricole et biologique au Conservatoire des Arts et Métiers.

Membre de l'Académie de Médecine et d'Agriculture, il est nommé Membre de l'Académie des Sciences en décembre 1936 et en devient Président en 1951.

*
* *

Son œuvre scientifique est abondante et variée. Elle concerne la Chimie biologique avec ses applications éventuelles à la Médecine et surtout à l'Agronomie.

Après des recherches sur les présures végétales et les protéases qui leur sont associées, il poursuit des travaux sur le dosage de divers alcaloïdes, sur leur migration dans les greffes du sujet au greffon et réciproquement, sur la composition des céréales, sur le taux d'extraction des farines et sur de nombreuses autres questions.

Mais trois grands problèmes l'ont particulièrement retenu : celui des substances minérales nécessaires à la vie, celui des indices du phosphore et enfin celui de la nature de la vitamine A.

Au début du siècle, les biochimistes et les agronomes considéraient le zinc comme élément inutile à la vie, mais pouvant se trouver exceptionnellement chez certains végétaux, récoltés sur des terrains riches en minerais de zinc, notamment riches en calamine. C'étaient les plantes calaminaires.

Après avoir, en collaboration avec M. Gabriel Bertrand, mis au point une méthode analytique très précise, très sensible et spécifique du dosage du zinc, Maurice Javillier analyse une série de plantes appartenant à 28 familles différentes. En 1908 il arrive à cette conclusion importante que la « présence du zinc dans les plantes est un fait constant », « cet élément est aussi commun dans les cendres des végétaux que le fer et le manganèse ». C'est là une acquisition tout à fait nouvelle que de nombreux travaux sont venus confirmer en en montrant l'importance. Les teneurs en zinc sont extrêmement variables suivant les espèces, avec parfois des localisations remarquables. Les graines sont en général riches. Pour les céréales, la farine est pauvre, mais le zinc s'accumule dans les issues et surtout dans les germes.

Raulin avait montré que l'*Aspergillus niger* donne des récoltes plus abondantes si l'on ajoute un peu d'un sel de zinc au milieu. Mais la méthode expérimentale de cet auteur ne permettait pas de conclure si le zinc agit directement sur la plante ou au contraire indirectement en arrêtant le développement de bactéries capables d'entrer en compétition avec elle.

Grâce à une technique bactériologique et chimique d'une remarquable précision, écartant de multiples causes d'erreurs, Maurice Javillier parvient à démontrer définitivement le rôle biologique du zinc qui, comme le fer et le manganèse, est nécessaire au fonctionnement de la cellule vivante.

Cette affirmation, qui actuellement paraît tellement banale que beaucoup

oublient celui qui l'a formulée la première fois, constituait, au début de ce siècle une acquisition scientifique d'une très grande portée qui venait s'ajouter aux découvertes de M. Gabriel Bertrand sur les oligoéléments.

Ce fait n'a pas été admis par tous sans controverse et, jusqu'en 1913, Javillier a dû multiplier les expériences qui ont confirmé ses conclusions admises maintenant par tous. Cette recherche si intéressante au point de vue scientifique a eu des répercussions pratiques importantes. On a en effet constaté, notamment en arboriculture, des maladies dues à une carence en zinc qui ont pu être guéries par l'emploi de sels de ce métal.

Javillier a étudié le rôle biologique d'autres éléments. Raulin n'avait pas introduit de manganèse dans son milieu de culture type. MM. Gabriel Bertrand et Javillier montrent que le manganèse ajouté à ce milieu, ne contenant pas de zinc, accroît les récoltes d'*Aspergillus*, mais que si l'on met en même temps le manganèse et le zinc, la récolte est beaucoup plus belle et ils énoncent la notion de l'action cumulative et synergique des éléments catalytiques.

Javillier s'est également occupé du rôle du fer et du zinc dans la formation des conidies noires de l'*Aspergillus niger*, mais c'est surtout le magnésium qui, après le zinc, a retenu le plus longtemps ses efforts.

Raulin avait signalé que l'addition au milieu d'un sel de magnésium, augmente la récolte de la moisissure. Grâce à une technique perfectionnée, Javillier montre qu'un milieu peut être entièrement privé de cet élément et qu'alors toute culture devient impossible. Et il écrit en 1913, que le magnésium est strictement indispensable.

Par la suite, Javillier est souvent revenu sur cette question et a envisagé l'emploi éventuel de composés magnésiens dans la culture des végétaux et l'alimentation des animaux domestiques et de l'homme. Depuis, de nombreuses carences magnésiennes ont été constatées montrant la justesse de ses vues.

Il y a longtemps que l'on connaît l'importance du rôle biologique du phosphore et que l'on connaissait également les multiples formes de cet élément dans les cellules des êtres vivants, quand Javillier en a entrepris l'étude. Il a montré l'importance toute particulière du phosphore nucléique et est arrivé à la notion, qu'il considère comme essentielle, de l'existence d'un indice de phosphore nucléique des tissus. Il estime, après de nombreuses analyses d'organes d'animaux, « que les nombres qui expriment les taux de phosphore nucléoprotéidique constituent de véritables caractéristiques de ces organes : ce sont de véritables indices ».

MM. André Mayer et G. Schœffer dans leurs travaux sur les « constantes chimiques cellulaires » avaient envisagé, parmi ces constantes, le phosphore lipidique.

Javillier dose également cette forme de phosphore et arrive à la

notion des rapports phosphorés et montre que les rapports Phosphore nucléique/Phosphore total et Phosphore nucléique/Phosphore lipidique sont particulièrement caractéristiques, autant et plus que les chiffres absolus.

La constitution de la vitamine A est maintenant bien connue. Mais il n'en était pas de même en 1923 quand Maurice Javillier en a entrepris l'étude.

En 1919, Steenbock remarque que l'activité vitaminique A et la pigmentation par les caroténoïdes marchent de pair, mais, peu de temps après, note que cette corrélation peut n'être qu'une coïncidence.

Drummond est plus affirmatif et d'après lui le carotène cristallisé est tout à fait inefficace. Des travaux d'autres auteurs confirment ces résultats.

Aussi en 1923, Javillier étudie-t-il, non pas le carotène, mais le phytol, alcool voisin des caroténoïdes, extrêmement répandu dans la nature puisqu'il entre dans la constitution de la chlorophylle.

Il constate que le phytol brut est actif mais qu'il perd toute activité vitaminique A quand il est purifié. Or, en 1928, Von Euler et ses collaborateurs trouvent que du carotène hautement purifié continue à agir comme vitamine A, alors que Drummond maintient l'opinion contraire. C'est alors que Javillier et ses collaborateurs abordent la question du carotène et mettent au point une technique de purification du carotène qui évite toute altération. Ils obtiennent ainsi un produit extrêmement pur et extrêmement actif, alors que le résidu de la première précipitation du produit brut n'a qu'une activité vitaminique très atténuée.

Drummond modifie sa technique de purification pour ne pas altérer le carotène et arrive aux mêmes conclusions que Von Euler et Javillier.

Par la suite la découverte de la nature de la vitamine A qui dérive du carotène, celui-ci n'étant qu'une provitamine, confirme pleinement les observations de Javillier et de ses collaborateurs.

Comme pour le problème du zinc, ce problème de la constitution de la vitamine A nous paraît maintenant très simple. Mais il faut se reporter à l'époque des recherches de Javillier pour apprécier la somme considérable de travail et la perfection des techniques qui ont été nécessaires pour voir clair dans une question délicate et confuse.

Javillier a insisté sur la nécessité d'un équilibre vitaminique notamment d'un équilibre entre la vitamine A et la vitamine D. Il a également étudié le mécanisme de la synthèse de la thiamine (vitamine B_1) par une Flagellé, à partir de dérivés ayant soit un noyau pyrimidique, soit un noyau thiazol.

Savant éminent, Maurice Javillier a été un Professeur remarquable, qui a eu une très grande influence sur ses nombreux élèves tant à la Faculté des Sciences qu'au Conservatoire des Arts et Métiers. En outre, il a écrit de nombreux Ouvrages scientifiques qui ont été d'une très grande utilité.

Je citerai, entre autres, *La Chimie des êtres vivants* et *Les éléments chimiques et le Monde vivant*.

Tous ceux qui ont connu Maurice Javillier ont pu apprécier sa grande intelligence, sa haute valeur morale et sa parfaite affabilité.

Lors de la maladie qui devait l'enlever, malgré de cruelles souffrances et la parfaite conscience d'une issue fatale et prochaine, il a su montrer un courage et parfois même une sérénité qui ont profondément touché ceux qui ont pu l'approcher.

Nous adressons à Mme Maurice Javillier et à sa famille, notre respectueuse sympathie.

M. **Albert Pérard**, désigné par l'Académie pour présider la délégation française à la réunion qu'a tenue à Copenhague, du 20 au 25 juin, le Comité technique (Grandeurs, Unités, Symboles, Facteurs de conversion et Tables de conversion), dit ISO/TC 12, de l'Organisation Internationale de Normalisation, rend compte des résultats de sa mission.

Il a surtout été frappé des tendances éminemment favorables au Système Métrique qui se sont manifestées, même de la part des délégations des deux pays qui n'ont pas encore le Système Métrique obligatoire dans leur réglementation.

Le Comité a aussi discuté le signe décimal (virgule ou point) à adopter dans les documents ISO; il a décidé que le point ne devrait être utilisé que dans les documents en langue anglaise, la virgule dans les autres documents; et il a manifesté son vif désir d'arriver à une unification internationale complète dans l'avenir.

HYDRAULIQUE. — *Influence de la position d'une ventouse de sécurité sur son fonctionnement*. Note de M. **Léopold Escande**.

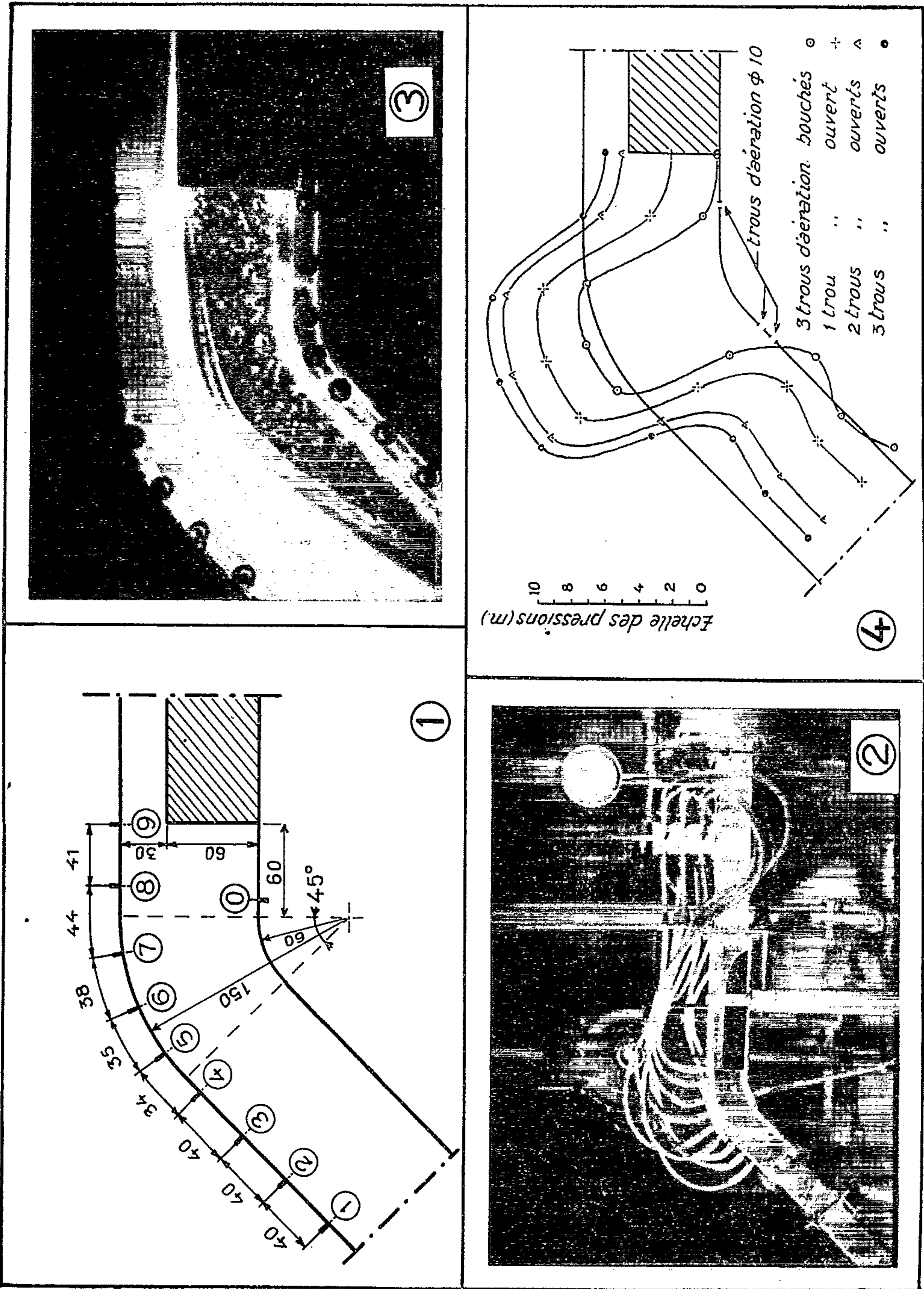
Les accélérations centrifuges peuvent empêcher le fonctionnement normal d'une soupape d'aération, placée à l'aval d'une vanne, dans une portion de conduite courbe.

A la suite d'un incident intervenu lors de la fermeture d'une vanne de sécurité, placée en tête d'une conduite, nous avons été amenés à étudier l'influence de la courbure des filets liquides sur le fonctionnement de la ventouse d'aération.

Cet organe est constitué par une soupape, que la pression de l'eau maintient normalement fermée, mais qui s'ouvre, lorsqu'une dépression se produit, en permettant l'entrée de l'air extérieur et évitant la formation des cavitations dans la conduite.

Supposons, toutefois, que la ventouse se trouve dans une portion de

tuyau à courbure appréciable, sur la paroi extérieure convexe. Dans le cas d'un phénomène d'écoulement plan, suivant des trajectoires circulaires ayant leurs centres sur des rayons confondus et parcourues avec une vitesse uniforme V, on peut calculer facilement la différence de pres-



sion $H_2 - H_1$ développée le long de ce rayon entre cercles de rayons respectifs r_1 et r_2, soit, en hauteur d'eau :

$$(1) \qquad H_2 - H_1 = \frac{P_2 - P_1}{\varpi} = \frac{1}{g}\int_{r_1}^{r_2} \frac{V^2}{r}\,dr = \frac{V^2}{g}\,\mathrm{Log}_e\,\frac{r_2}{r_1}.$$

On conçoit que, dans certains cas, cette différence de pression puisse atteindre une valeur suffisante, de part et d'autre du courant à grande vitesse qui prend naissance pendant la fermeture de la vanne, pour qu'une cavitation existe au-dessous de la veine, alors qu'à la périphérie la pression sous la ventouse demeure supérieure à la pression atmosphérique et empêche, par suite, le fonctionnement de la soupape.

Nous avons vérifié le bien-fondé de cette hypothèse en montant, au bas de la tour de 30 m de hauteur et de 3 m de diamètre du Laboratoire, un ajutage à section droite rectangulaire, de 9 cm de hauteur sur 6 cm de largeur, dont les dispositions essentielles sont données par les figures 1 et 2. L'obturation de la partie inférieure de la section schématise l'intervention de la vanne en cours de manœuvre. Des prises de pression sont montées sur la paroi concave et la paroi convexe de l'ajutage.

Les expériences ont été effectuées sous la charge totale de la tour; une forte dépression existe sous la veine à grande vitesse et l'ouverture d'orifices dans la zone correspondante provoque l'entrée de l'air extérieur.

Nous avons pu, ainsi, en faisant varier de 0 à 3 le nombre d'orifices ouverts, obtenir sous la veine quatre dépressions différentes et mesurer les répartitions correspondantes des pressions sur la paroi convexe : l'étude des photographies de l'écoulement (*fig.* 3) nous a permis de déterminer le rayon de courbure minimum de la partie inférieure de la veine ($r_1 = 12{,}4$ cm), la paroi convexe ayant elle-même pour rayon $r_2 = 15$ cm.

Le mouvement s'effectuant pratiquement en bloc, au départ de la veine, la vitesse V est déduite de la mesure du débit.

Les résultats obtenus sont fournis par les courbes de la figure 4 tracées en portant, sur la normale en chaque point, une longueur proportionnelle à la pression en ce point.

Les valeurs de la vitesse V, de la pression H_1 sous la veine, de la pression maximum H_2 sur la paroi convexe (prise n° 6) et des valeurs de $H_2 - H_1$ observées d'une part, et calculées par la formule (1) d'autre part, sont données par le tableau ci-après :

V (m/s)	23,75	22,5	21,4	20,85
H_1 (m.)	−10	−6,22	−3,26	−1,86
H_2 (m.)	0,92	3,55	5,65	6,5
$H_2 - H_1$ mesuré	10,92	9,77	8,91	8,36
$H_2 - H_1$ calculé	10,94	9,82	8,88	8,45

Comme on le voit, l'expérience vérifie fort bien les prévisions théoriques.

Il est essentiel d'éviter l'implantation de la ventouse sur la paroi extérieure convexe, dans une portion de conduite courbe, dans le cas d'une grande vitesse et d'une forte courbure, sous peine de courir le risque d'un mauvais fonctionnement du système et de la production de phénomènes de cavitation dans la conduite.

CHIMIE DES COMPLEXES. — *Action de la lumière sur les solutions aqueuses des dérivés dipyridinés-trans de l'iridium et du rhodium.* Note de

M. **Marcel Delépine.**

En solution aqueuse l'iridium III (ou rhodium) dipyridino-trans tétrachlorure de potassium $[Ir$ (ou $Rh) Py_2Cl_4]K$, ainsi que l'acide iridié, sont décomposés avec formation du dérivé aquo-dipyridiné Ir (ou Rh) $(OH_2) Py_2Cl_3$ et séparation de ClK ou ClH. A l'obscurité, les dérivés iridiés, même après une quinzaine d'années, ne sont pas décomposés.

A côté des observations déjà relatées de l'action de la lumière sur les solutions des dérivés tripyridinés trihalogénés de l'iridium et du rhodium en divers solvants organiques ([1]), j'avais eu l'occasion d'en faire sur des solutions aqueuses des dipyridinotétrachlorures $[Ir$ (ou $Rh)$ $Py_2Cl_4]M$; mais j'en ai différé la publication pour pouvoir mettre en contraste la tenue des mêmes solutions conservées à l'obscurité. J'y mets fin, certaines observations comportant une durée de plus de 15 ans ($Py = C_5H_5N$ ou pyridine).

Le résultat fondamental est une décomposition, par substitution de l'eau à une molécule de chlorure alcalin, avec séparation d'un aquo-dipyridinotrichlorure. Exemple : $[IrPy_2Cl_4]K + OH_2 = [Ir(OH_2)Py_2Cl_3] + ClK$.

La présente Note ne concerne que les dérivés trans dipyridinés (ou 1.6, dont les deux molécules de pyridine, dans l'octaèdre wernérien, sont sur deux sommets opposés). On a aussi utilisé l'acide dipyridiné-1.6$[IrPy_2Cl_4]H$.

Je rappelle que les dites combinaisons, aussi bien les rhodiées que les iridiées, sont rouges ainsi que leurs solutions et qu'elles donnent des sels de pyridine $[Ir($ou $Rh)Py_2Cl_4]PyH$ peu solubles à la température ordinaire : ordre de 1/770 pour le sel d'Ir ([2]), de 1/550 pour le sel de Rh ([3]) et moins encore avec un excès de chlorhydrate de pyridine. Comme on peut partir de solutions à 1/20 et que les aquo formés sont également peu solubles à la température ordinaire, (ordre de près de 1/1 000) ([3]) et ([4]), on peut suivre

---

([1]) M. Delépine, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1 156 et 1 533; 234, 1952, p. 1 721; 236, 1953, p. 1 713 et 238, 1954, p. 27.

([2]) M. Delépine, *Comptes rendus*, 175, 1922, p. 1211; *Ann. Chim.*, 9e série, 19, 1923, p. 5.

([3]) M. Delépine, *Bull. Soc. Chim.*, (4), 45, 1929, p. 235.

([4]) M. Delépine, *Ann. Chim.*, 11e série, 4, 1935, p. 271.

la marche de la décomposition par la diminution de la couleur des solutions et voir par addition de chlorhydrate de pyridine si la solution surnageant les cristaux séparés contient encore beaucoup de complexe non décomposé. On pourrait évidemment se livrer à des dosages. Il ne s'agira ici que d'observations qualitatives.

Iridium dipyridinotétrachlorure de potassium $[Ir\,Py_2Cl_4]K + OH_2$. — Une solution à 1/50, par un beau soleil (en août 1941) donna en moins de 24 h., soit au plus une douzaine d'heures d'insolation, un dépôt déjà très abondant; une nouvelle journée décolora presque entièrement le liquide surnageant, et trois autres entièrement.

Une expérience plus importante, sur 10 g à 1/20, fournit après quelques jours 83 % de cristaux, presque la quantité théorique (89 %); le déficit pouvant être attribué en partie à la formation simultanée d'un peu de $(Ir\,Py_2Cl_3)n$ à côté du composé $[Ir(OH_2)\,Py_2\,Cl_3] + OH_2$.

Acide $[Ir\,Py_2\,Cl_4]H + 2\,OH_2$. — Une solution de cet acide s'est transformée de même, voire un peu plus vite. De sorte que l'on peut dire que l'acide chlorhydrique est expulsé au même titre que le chlorure de potassium. (Le pH s'est trouvé voisin de 1.)

A titre de curiosité on a vérifié que la lumière d'une lampe d'éclairage électrique (de 100 W à une quinzaine de centimètres) agissait également; après 60 h, la décomposition atteignait le quart (pour le sel de potassium); avec une illumination plus puissante de 1.000 W, elle était très avancée après une trentaine d'heures.

Conservation à l'obscurité. — Des échantillons de solutions de sel de potassium et d'acide furent mis en lieu obscur, tout simplement dans un placard à portes pleines. Voici quelques résultats.

Une solution de sel de potassium à 1/20 datant de décembre 1939, donc de plus de 15 ans, n'avait donné aucun dépôt et conservé sa couleur rouge; de même, une autre faite en août 1941. Avec cette dernière, il fut exécuté une expérience complémentaire; la solution restée inaltérée pendant près de 14 ans, exposée au soleil (fort intermittent) en juin 1955, se décolora presque en trois jours, avec dépôt de l'aquo-dipyridiné trichloré.

Avec l'acide, mêmes observations auxquelles on peut joindre un complément. Un tube contenant une solution de cet acide était resté en vitrine d'août 1941 à mai 1943; il recevait une lumière fort indirecte, venant d'une fenêtre exposée au Nord et distante de 5 m; il s'en était séparé de magnifiques cristaux d'aquo-dipyridiné-trichloré surmontés d'une solution encore nettement rose; le tube fut alors mis à l'obscurité; en juin 1955, la couleur rose ne parut pas modifiée et la solution précipita encore nettement le chlorhydrate de pyridine. Autrement dit, la décomposition commencée en vitrine resta bloquée pendant les 12 années d'obscurité. Il n'y a donc pas à supposer une induction de l'effet primitif.

Sel de rhodium-trans $[Rh\,Py_2\,Cl_4]K + OH_2$. — En vertu de la moindre stabilité des complexes du rhodium par rapport à ceux de l'iridium, il y avait lieu de s'attendre à des décompositions plus rapides. C'est bien ce qui a lieu; néanmoins, on peut constater également que la lumière est une cause efficiente d'accélération. Je me bornerai aux observations suivantes.

Une solution à 1/25 se trouble en 10 mn par un beau soleil; après trois jours, le liquide surnageant, presque incolore, ne précipite plus par le chlorhydrate de pyridine. Le dépôt est mélangé d'un peu de poussière de $(Rh\,Py_2\,Cl_3)n$.

A l'obscurité, une telle solution se décompose, mais bien plus lentement; après neuf mois, le liquide surnageant est encore coloré et précipite par le chlorhydrate de pyridine. Je rappelle que la préparation des dérivés dipyridinés du rhodium est délicate en raison de leur hydrolyse rapide sous l'influence de la chaleur, tandis que ceux de l'iridium pour se changer en aquo-dipyridiné trichloré exigent un chauffage d'une heure à 130° (en autoclave) pour une transformation de l'ordre de la moité [4]. [Un chauffage plus prolongé détermine une formation abondante du produit anhydre $(Ir\,Py_2\,Cl_3)_n$.]

Les différences si marquées entre les vitesses de décomposition thermique du complexe iridié à 130° et à la température ordinaire (pratiquement nulle) mériteraient un examen plus approfondi; par exemple, entre 50 et 100°, pour établir le degré où elles deviennent sensibles.

Quoi qu'il en soit, la robustesse du complexe iridié dipyridiné est un fait qui trouve d'ailleurs un appui dans un travail de Grinberg et Filinov [5] qui ont montré qu'il n'y a aucun échange d'Ir (radioactif) entre un chloroiridate et $[Ir^{IV}Py_2\,Cl_4]$, ni entre un chloroiridite et $[Ir^{III}Py_2\,Cl_4]M$.

ÉLECTROCHIMIE. — *Production de l'ozone au moyen de l'effluve électrique; obtention de fortes améliorations du rendement énergétique en associant l'abaissement de température à l'accroissement de la fréquence du courant.* Note (*) de MM. **Émile Briner** et **Maurice Ricca.**

Comme c'est le cas général pour l'action chimique des décharges électriques, la production de l'ozone par l'effluve jaillissant dans l'oxygène ou dans l'air dépend de nombreux facteurs, électriques ou autres. Comme ces facteurs s'influencent mutuellement, il est souvent malaisé de dégager l'effet qui revient en propre à chacun d'eux. Le problème se complique encore du fait que les actions chimiques des décharges — elles sont d'ordre

---

(5) *C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 31, 1941, p. 453; d'après *Bristish Chem. Abstr.*, 1, 1944, p. 68.

(*) Séance du 20 juin 1955.

thermique, électronique et photochimique — peuvent s'exercer dans un sens, soit productif soit destructif, sur les molécules des corps à obtenir [1]. C'est en nous appuyant sur ces considérations que nous avons plus spécialement examiné l'intervention du facteur fréquence.

Généralement, et par commodité, on opère à la fréquence du réseau (50c/s). Cependant, et surtout pour les applications industrielles, des fréquences supérieures sont préconisées [2]. Dans de précédentes recherches et dans les nôtres [3], l'intervalle de fréquences allant de 11 à 1380 c/s a été systématiquement exploré; quelques-uns des principaux résultats obtenus sont exposés et discutés ci-après.

Dans les effluveurs, du type généralement employé, qui comprennent essentiellement deux lames d'un diélectrique solide (verre ou autre matériel isolant), l'effluve ne peut jaillir quelorsque la tension alternative appliquée dépasse une certaine valeur, dite tension critique ou plus simplement seuil. En dessous, l'effluveur se comporte comme un condensateur à peu près parfait, obéissant aux deux relations

$$I = 2\pi n EC, \tag{1}$$

$$P = EI \cos\varphi, \tag{2}$$

où I et E désignent respectivement l'intensité et la tension efficaces, n la fréquence, C la capacité, P la puissance consommée par l'effluveur et φ l'angle de déphasage de la tension sur l'intensité; P est pratiquement nul puisque $\cos\varphi$ est voisin de zéro. Au-dessus du seuil, l'effluve jaillit en donnant lieu à diverses manifestations énergétiques : dégagements de chaleur, émissions de radiations, transformations chimiques. Dès lors les formules ci-dessus ne s'appliquent plus que partiellement; car, si le diélectrique solide a résisté, le gaz cesse de se comporter comme un diélectrique, puisqu'il est traversé par l'effluve [4].

Selon les équations (1) et (2) un accroissement de la fréquence entraîne

---

(1) Sur ces questions, *voir* E. BRINER, *J. Chim. Phys.*, **12**, 1914, p. 526 et *Arch. Sc. phys. et nat.*, Genève, (5), **23**, 1941, p. 1.

(2) Ainsi N. P. Otto (*Bull. Soc. franç. Électr.*, **9**, nº 90, 1929, p. 9) se sert, pour des raisons pratiques, du courant à 500 c/s dans les installations de fabrication de l'ozone en vue de la stérilisation de l'eau.

(3) Elles ont été faites dans les Laboratoires de Chimie physique et d'Électrochimie de l'Université de Genève; *voir* B. KOVALIV et E. BRINER, *Helv. Chim. Acta*, **35**, 1952, p. 2283; **36**, 1953, p. 275 et 409; E. BRINER, V. SPRETER et B. KOVALIV, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **62**, 1953, p. 55; M. RICCA et E. BRINER, *Helv. Chim. Acta*, **38**, 1955, p. 329; E. BRINER et M. RICCA, *Ibid.*, **38**, 1955, p. 340.

(4) Sur la structure de l'effluve on est orienté par les recherches faites récemment à l'aide de l'oscillographe cathodique; *voir* V. SPRETER et E. BRINER, *Helv. Chim. Acta*, **32**, 1949, p. 2044 et 2524 et les Mémoires cités plus haut.

une élévation de l'intensité, ainsi que de la puissance consommée lorsque l'effluve jaillit. On peut donc s'attendre aussi à une augmentation de la production d'ozone, ce qui, du point de vue pratique, est une condition favorable. Mais les actions destructives des décharges, et tout spécialement l'élévation de température, vont s'exercer sur les molécules d'ozone. Ainsi la résultante de ces actions pourra se manifester par une forte diminution du rendement énergétique en ozone.

Voici sur ce sujet quelques données extraites de nombreuses mesures; elles se rapportent d'abord à des opérations faites, l'effluveur immergé dans un bain à la température ordinaire. L'examen des valeurs trouvées correspondant à l'intervalle de fréquences de 11 à 50 c/s a fait apparaître l'action favorable de l'accroissement de fréquence. Mais il n'en a plus été de même pour les fréquences supérieures; car, pour un débit donné (20 l O_2/h), le rendement a constamment diminué. Or l'importante réduction constatée provient, non pas de l'augmentation de fréquence, mais de l'intensité accrue liée à cette augmentation. Ce qui le prouve est la forte amélioration du rendement quand on élève le débit du gaz, car alors la chaleur dégagée est partiellement dissipée et une plus forte proportion de l'ozone produit est soustraite à la destruction. Cependant on est limité dans l'avantage retiré d'un accroissement du débit; car, ainsi qu'on l'a reconnu, le rendement passe par un maximum, la formation de l'ozone exigeant nécessairement un temps minimum de séjour des molécules O_2 dans l'espace effluvé.

C'est alors que pour améliorer le rendement d'une autre manière, nous avons fait intervenir le facteur abaissement de température. Il est bien connu en effet que le refroidissement d'un effluveur accroît la production de l'ozone, ce qui s'explique par un ralentissement de la destruction thermique de l'ozone. Mais, dans nos essais, les fortes améliorations du rendement ont été réalisées en associant l'accroissement de fréquence à une réfrigération de l'effluveur en dessous du point de liquéfaction de l'ozone (— 112,5° C), ceci en immergeant l'effluveur dans l'oxygène liquide (— 183° C) (5). De ce fait l'ozone est soustrait, pour ainsi dire sur place, aux actions destructives, non seulement thermiques mais aussi électroniques et photochimiques, de l'effluve.

En opérant alors sous des conditions appropriées de pression réduite d'oxygène et d'intensité du courant, nous avons obtenu des rendements constamment croissants, avec l'élévation de fréquence et l'abaissement de température, atteignant à 1380 c/s et à — 183° C l'ordre de 300 g O_3 au kilowattheure.

On peut considérer que cette valeur est particulièrement élevée puisque, malgré toutes les actions défavorables qui interviennent dans les synthèses chimiques effectuées à l'aide des décharges électriques, elle correspond à une proportion de plus de 25 % de l'énergie fournie, portée sur la formation de l'ozone à partir de l'oxygène moléculaire.

---

(5) Antérieurement on a eu souvent recours avec succès dans ce Laboratoire à l'emploi de l'air ou de l'oxygène liquides comme agents réfrigérants; *voir* E. Briner et E. Durand, *Comptes rendus*, **145**, 1907, p. 1272 et E. Briner et B. Susz, *Helv. Chim. Acta*, **13**, 1930, p. 678.

CYTOPATHOLOGIE. — *Étude au microscope électronique des transformations de la cellule alvéolaire du poumon au cours de la formation du granulome silicotique expérimental.* Note (*) de MM. **Albert Policard, André Collet** et Mme **Lucette Giltaire-Ralyte.**

Étude au microscope électronique des modifications des cellules alvéolaires après injection intratrachéale de silice. Hypertrophie passagère des mitochondries, transformation des vacuoles, accroissement des pseudopodes superficiels, apparition de doubles lamelles ergastoplasmiques.

L'injection intratrachéale d'une suspension de silice colloïdale en solution physiologique détermine dans le poumon du Rat des réactions alvéolaires conduisant en trois à quatre jours à la formation d'un « granulome silicotique ». Nous avons pu étudier ces réactions au microscope électronique et les résumer dans les schémas ci-dessous, calqués exactement sur les microphotographies électroniques.

La figure 1 représente la cellule alvéolaire normale telle que nous l'avons récemment décrite (1).

Après 24 h, on constate les modifications cellulaires suivantes : gonflement de certaines mitochondries, certaines étant cavulées à une extrémité et présentant à l'autre un aspect fibrillaire transversal en dentelle tout à fait curieux et de signification encore imprécisée; diminution des grosses vacuoles et apparition de microvacuoles aplaties et claires; accroissement de nombre et de longueur des pseudopodes filamenteux superficiels (*fig.* 2).

Après 48 h, les cellules alvéolaires ont nettement augmenté de nombre. Elles ne sont plus isolées mais par groupes de 4 à 5. Beaucoup ont deux noyaux irréguliers, ce qui conduit à penser à leur multiplication par amitose. Les mitochondries sont moins nombreuses, mais ont repris leur type normal fin. Les microvacuoles claires et fines sont plus nombreuses mais aplaties. Les pseudopodes de la surface sont toujours nombreux et allongés (*fig.* 3).

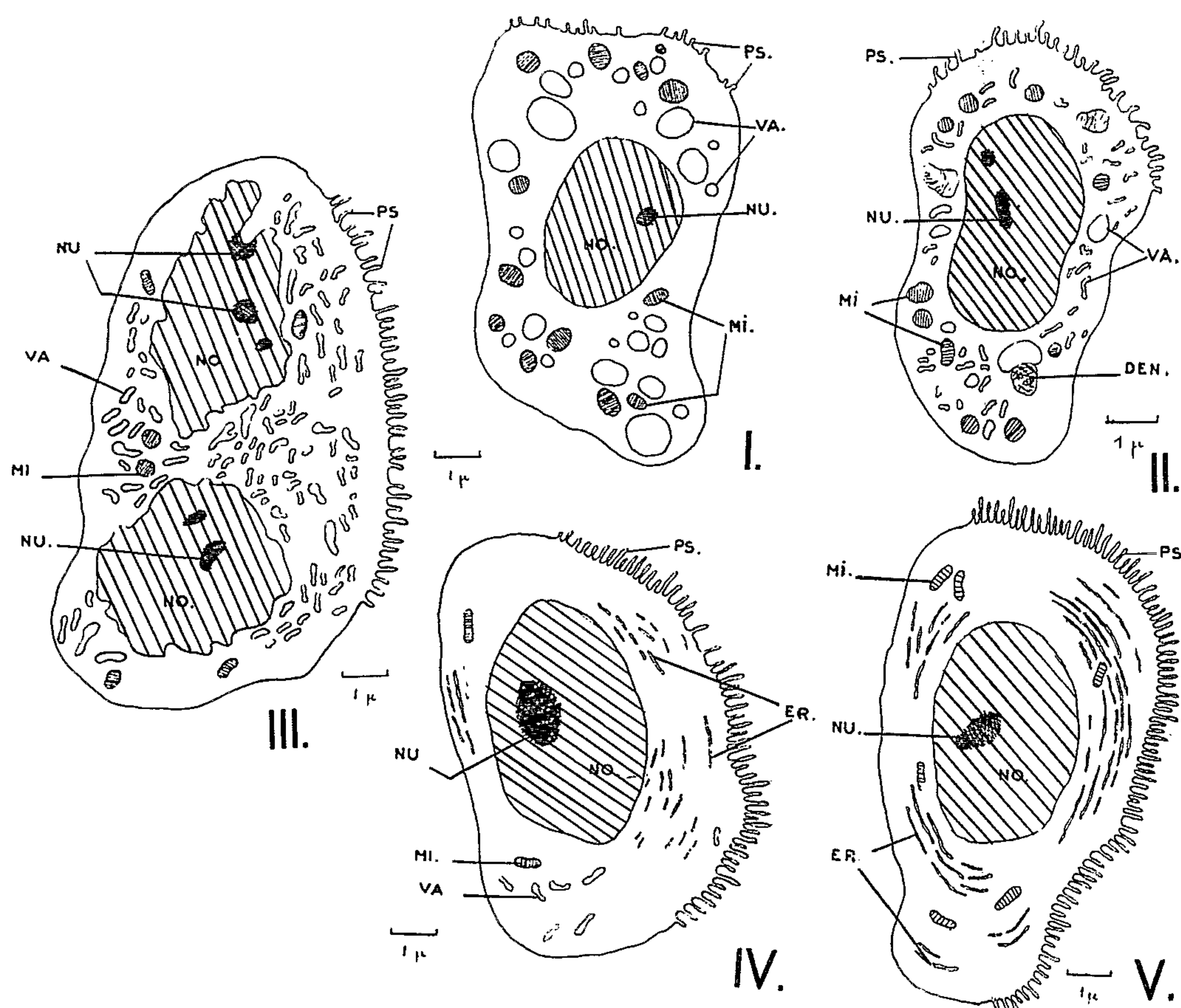
Après 3 jours, il n'y a plus de cellules du type jeune. Les cellules alvéolaires, d'aspect épithélioïde, remplissent presque complètement la cavité alvéolaire, dont les parois apparaissent fortement épaissies. Le noyau régulier est devenu très gros avec un nucléole hypertrophié. Les mitochondries sont moins nombreuses et plus petites. Les microvacuoles, aplaties et claires, sont plus petites et plus rares. Les pseudopodes superficiels sont toujours très développés. Fait nouveau, dans le cytoplasma

(*) Séance du 20 juin 1955.

(1) A. Policard, A. Collet et L. Giltaire-Ralyte, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2363.

sont apparus un petit nombre de ces lamelles à double parois qui caractérisent l'ergastoplasma au microscope électronique (*fig.* 4).

Après 5 jours, la cavité alvéolaire est remplie de cellules. Celles-ci, à gros noyau, ne montrent plus de vacuoles et seulement de rares mitochondries du type habituel dans les histiocytes. Les pseudopodes de la



Calque des dispositions de la cellule alvéolaire du poumon sur des microphotographies électroniques. I. Cellule du poumon normal. — II. Cellule alvéolaire 1 jour après l'injection de silice. — III. *Idem*, après 2 jours. — IV. *Idem*, après 3 jours. — V. *Idem*, après 5 jours. NO, noyau. — NU. nucléole. — MI, mitochondrie. — DE, mitochondrie avec structure interne en dentelle. — PS. pseudopodes superficiels. — ER, doubles lamelles ergastoplasmiques.

face libre sont très nombreux et plus allongés. Le cytoplasma renferme d'abondants systèmes de doubles lamelles ergastoplasmiques, longues et serrées les unes contre les autres. Sous la couche superficielle épithélioïde, d'autres cellules du même type ont pris la forme allongée de fibroblastes, avec systèmes lamellaires abondants (*fig.* 5).

De ces observations brièvement exposées les conclusions suivantes peuvent être tirées :

A. Sous l'influence de la silice, les cellules alvéolaires se multiplient par amitose et forment peu à peu, sur la paroi alvéolaire, un revêtement épithélioïde continu. La cavité alvéolaire se comble et ses parois s'épaississent. Ainsi s'édifie le granulome silicotique.

B. Au cours de leur multiplication, les cellules montrent des modifications de structure. Les mitochondries, après une phase courte d'hypertrophie, deviennent plus grêles et plus rares, prenant le type habituel dans les histiocytes. Les vacuoles, assez grosses dans les cellules normales, deviennent progressivement plus petites, plus nombreuses et de forme aplatie. Les pseudopodes superficiels de la cellule normale deviennent plus nombreux et peut-être un peu plus longs.

C. Vers le troisième jour, apparaissent progressivement dans le cytoplasma des systèmes de doubles lamelles ergastoplasmiques.

D. Une évolution des cellules alvéolaires vers le fibroblaste se constate dans la profondeur de la paroi alvéolaire épaissie. Elle commande l'évolution ultérieure fibreuse du granulome silicotique.

Les Ouvrages suivants sont présentés par M. **Paul Fallot** :

Notes et mémoires du Service géologique du Maroc, n° 98 : *Géologie appliquée aux grands travaux du Maroc* (*Zone française*). Fascicule II. *Étude de quelques emplacements de barrage*, par P. Leveque. *Introduction*, par A. Robaux.

Id. n° 120. *Notes du Service géologique du Maroc*. Tome VIII.

ÉLECTIONS.

Par la majorité absolue des suffrages, MM. **Arthur Holmes** et **David Keilin** sont élus pour occuper deux des places d'Associés étrangers nouvellement créées et M. **Henri Gaussen** est élu Correspondant pour la Section d'Économie rurale en remplacement de M. *Émile Marchal*, décédé

DÉSIGNATIONS.

M. **René Perrin** est désigné pour représenter l'Académie au **Colloque international sur le Fer a travers les Âges**, organisé à Nancy, du 3 au 6 octobre 1955.

PLIS CACHETÉS.

A la demande des auteurs, le pli cacheté, accepté en la séance du 11 juin 1945 et enregistré sous le n° 12070, est ouvert par M. le Président. Le document, qui en est retiré, sera soumis à l'examen de la Section de chimie.

CORRESPONDANCE.

M. **Bernard Houssay**, élu Associé étranger, et Lord **Cherwell**, élu Correspondant pour les Sections des Académiciens libres et des applications de la science à l'industrie, adressent leurs remercîments à l'Académie.

L'Académie est informée de la Ve Assemblée générale et de la VIe Réunion technique de l'**Union internationale pour la protection de la nature**, qui se tiendront à Édimbourg, du 20 au 28 juin 1956, ainsi que de la **Semaine internationale du film sur la nature**, qui aura lieu à cette occasion, à Édimbourg, du 19 au 28 juin 1956.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Union internationale de chimie pure et appliquée. XIVe Congrès international de chimie pure et appliquée (Chimie organique). 21-27 juillet 1955. XVIIIe Conférence de l'Union internationale de chimie pure et appliquée. 20-28 juillet 1955. *Programme général.*

2° Tadeusz Przypkowski. *Les instruments astronomiques de Nicolas Copernic et l'édition d'Amsterdam* (1617) *de « De Revolutionibus »*. — *O Mikolaju Koperniku.*

THÉORIE DES GROUPES. — *Sur les groupes localement compacts.* Note de M. **Jean Poncet**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Rectification d'une Note antérieure parue sous le même titre.

Je désire rectifier une erreur contenue dans ma Note du 18 janvier 1954 (¹).

L'argument de la page 193, à partir de : « Supposons M non dense... » (ligne 12), jusqu'à « Soit donc $m' \neq m$ une valeur propre de T, » (ligne 26), doit être remplacé par le suivant :

« Les constantes sur H^* sont fonctions propres de T, de valeur propre $m =$ mesure de M. Si M n'est pas dense, ce que nous supposerons dans la suite, il existe au moins une fonction propre non constante. Il suffit de montrer (²) qu'il existe des transformées Tf non constantes. Or soit M' un ouvert non vide dans le complémentaire de M et soit $C'(x)$ sa fonction caractéristique : on voit immédiatement que TC' n'est pas constante sur H^*. Soit donc m' une valeur propre de T appartenant à une fonction propre non constante ».

(¹) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 192.
(²) F. Rellich, *Math. Ann.*, 110, th. 5.

ALGÈBRE. — *Les relations caractéristiques des bases du groupe symétrique.* Note de M. **André Calame** et Mlle **Sophie Piccard**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Formation des quatre relations fondamentales indépendantes caractérisant le groupe symétrique de degré 6. Les cinq relations de Moore caractérisant le groupe de degré $n \geq 4$ se réduisent à quatre relations indépendantes.

Le groupe symétrique $\mathfrak{S}_6$ de degré 6 possède au total 114480 bases formées, chacune, de deux éléments générateurs du groupe. Il existe 163 représentants indépendants de ces bases que l'on peut répartir en deux catégories. La catégorie I comprend sept bases auxquelles correspondent des bases semblables dans tout automorphisme externe du groupe $\mathfrak{S}_6$. La catégorie II comprend 156 bases se répartissant en 78 couples qui se correspondent par les automorphismes externes de $\mathfrak{S}_6$. Deux bases qui se correspondent par un automorphisme de $\mathfrak{S}_6$ sont caractérisées par les mêmes relations.

Soient a, b et a', b' deux bases de $\mathfrak{S}_6$. Chacune de ces bases se déduit de l'autre par composition finie. Soit

$$(1) \qquad a'=f(a, b), \quad b'=g(a, b), \quad a=h(a', b'), \quad b=k(a', b').$$

Nous disons que les relations (1) sont réversibles si des deux premières de ces relations on peut déduire les deux dernières et inversement sans faire appel à aucune autre relation entre les substitutions considérées. On peut répartir toutes les bases de $\mathfrak{S}_6$ en cinq classes, les bases d'une même classe étant toutes liées par des relations réversibles. En particulier, deux bases semblables font partie d'une même classe. Parmi les cinq classes de bases, il y en a deux qui se permutent entre elles par les automorphismes externes de $\mathfrak{S}_6$. Les systèmes de relations fondamentales de deux bases liées par des relations réversibles peuvent se déduire les unes des autres. Pour caractériser de différentes façons le groupe par un couple d'éléments générateurs liés par un système minimum de relations fondamentales, il suffit donc d'étudier seulement quatre représentants des bases du groupe $\mathfrak{S}_6$, par exemple les bases

$$a_1=(1\ 2\ 3\ 4), \quad b_1=(4\ 5\ 6); \quad a_2=(1\ 2\ 3\ 4), \quad b_2=(1\ 2)(3\ 4\ 5\ 6);$$
$$a_3=(1\ 2\ 3\ 4\ 5), \quad b_3=(1\ 4\ 3\ 6); \quad a_4=(1\ 2\ 3\ 5\ 4), \quad b_4=(1\ 2\ 3\ 4\ 5\ 6).$$

Pour trouver les relations caractéristiques d'une base, il suffit de reconstituer, d'après un schéma précis, le groupe à partir de la base envisagée, en mettant directement en évidence un certain nombre de relations entre les éléments de la base considérée, dont découlent toutes les relations liant les éléments de cette base. Il s'agit ensuite de choisir, parmi les relations mises ainsi en évidence, celles qui sont fondamentales et d'en déduire toutes les

autres. On trouve ainsi pour les quatre bases susmentionnées les relations fondamentales suivantes :

(2) $a_1^4 = 1, \quad b_1^3 = 1, \quad (b_1 a_1^3 b_1 a_1)^2 = 1, \quad (b_1 a_1^2)^4 = 1, \quad (b_1 a_1)^6 = 1.$

(3) $\begin{cases} a_2^4 = 1, \quad (b_2^2 a_2^2)^2 b_2^{-2} a_2^2 = 1, \quad (b_2^3 a_2)^4 = 1, \quad (b_2 a_2^2)^4 = 1, \\ b_2 a_2^2 b_2^2 a_2 b_2 a_2^3 b_2^3 a_2 b_2^2 a_2^3 = 1. \end{cases}$

(4) $\begin{cases} a_3^5 = 1, \quad b_3^4 = 1, \quad (b_3 a_3)^2 b_3^3 a_3 b_3^3 a_3^3 = 1, \quad (b_3^2 a_3^2 b_3 a_3)^2 = 1, \\ b_3^2 a_3^4 b_3 a_3 b_3^3 a_3^4 b_3^2 a_3^2 = 1. \end{cases}$

(5) $b_4^6 = 1, \quad a_4^5 = 1, \quad (a_4^3 b_4^2)^2 = 1, \quad (b_4 a_4)^2 b_4^5 a_4^3 a_4^5 a_4^2 = 1, \quad (a_4^4 a_4)^4 = 1.$

Chaque base du groupe $\mathfrak{S}_6$ peut être caractérisée par cinq relations fondamentales. Les cinq relations indiquées ci-dessus pour la base $a_1 b_1$ sont indépendantes.

E. H. Moore ([1]) a démontré que le groupe symétrique $\mathfrak{S}_n$ de degré $n \geqq 4$ quelconque peut être caractérisé par les relations fondamentales (7)-(11) liant entre eux deux éléments générateurs a et b

(7) $$a^n = 1,$$

(8) $$b^2 = 1,$$

(9) $$(ba)^{n-1} = 1,$$

(10) $$(baba^{-1})^3 = 1,$$

(11) $$(ba^i ba^{-i})^2 = 1 \qquad (i = 2, 3, \ldots, n-2).$$

Ce système est surabondant. En particulier, la relation (10) est une conséquence des autres relations de ce système. D'autre part, si l'on conserve la relation (10), on peut déduire l'une quelconque des relations (11), où $3 \leqq i \leqq n-3$, des autres relations du système de Moore.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Extension de la notion de fonction récursive aux fonctions d'une ou plusieurs variables réelles* I. Note de M. **Daniel Lacombe**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

L'auteur indique un procédé théorique pour « déterminer » des fonctions d'une variable réelle à partir de fonctions dont variables et valeurs sont des entiers naturels. Ce procédé fait appel anx notions de *semi-fonction* et d'*opérateur*.

1. Soit $\mathfrak{N}$ l'ensemble de tous les entiers naturels (c'est-à-dire $\geqq 0$). Nous appellerons *semi-$\mathfrak{N}$-fonction* ([1]) toute application φ d'un sous-ensemble quelconque $\mathcal{E}$ de $\mathfrak{N}$ dans $\mathfrak{N}$. $\mathcal{E}$ sera dit le *domaine* de φ et désigné par $\mathbf{D}(\varphi)$. Une semi-$\mathfrak{N}$-fonction φ sera dite une *$\mathfrak{N}$-fonction* si $\mathbf{D}(\varphi) = \mathfrak{N}$.

([1]) *Proc. Lond. Math. Soc.*, 29, 1897, p. 357-366.

([1]) *Partial function* au sens de Kleene (S. C. Kleene, *Introduction to Metamathematics*, North-Holland Publishing Co., Amsterdam, 1952, p. 325).

Nous désignerons par $\mathfrak{S}$ l'ensemble de toutes les semi-$\mathfrak{N}$-fonctions.

2. Étant données deux semi-$\mathfrak{N}$-fonctions φ et ψ, nous dirons que ψ est un *prolongement* de φ (et φ une *restriction* de ψ) si, quel que soit l'entier naturel i,

$$i \in \mathbf{D}(\varphi) \rightarrow [i \in \mathbf{D}(\psi) \text{ et } \varphi(i) = \psi(i)]$$

(le signe abréviatif $\rightarrow$ signifiant « implique »).

3. Soit $\varphi_0, \varphi_1, \ldots, \varphi_n, \ldots$ une suite infinie de semi-$\mathfrak{N}$-fonctions. Nous dirons que cette suite est *emboîtée croissante* si, quel que soit n, φ_{n+1} est un prolongement de φ_n. Nous désignerons, dans ce cas, par $\bigcup_{n \geq 0} \varphi_n$ la semi-$\mathfrak{N}$-fonction φ qui est telle que $\mathbf{D}(\varphi) = \bigcup_{n \geq 0} \mathbf{D}(\varphi_n)$ et que, pour tout n et tout i,

$$i \in \mathbf{D}(\varphi_n) \rightarrow \varphi(i) = \varphi_n(i).$$

4. Nous appellerons *opérateur* toute application de $\mathfrak{S}$ dans $\mathfrak{S}$.

Un opérateur F sera dit *cohérent* s'il satisfait aux conditions suivantes :

1° Quelles que soient les semi-$\mathfrak{N}$-fonctions φ et ψ, si ψ est un prolongement de φ, alors $F(\psi)$ est un prolongement de $F(\varphi)$.

2° Quelle que soit la suite infinie emboîtée croissante $\varphi_0, \ldots, \varphi_n, \ldots,$

$$F\left(\bigcup_{n \geq 0} \varphi_n\right) = \bigcup_{n \geq 0} F(\varphi_n).$$

5. Soit $\mathfrak{Q}$ l'ensemble ordonné des nombres rationnels augmenté des éléments $-\infty$ (élément initial) et $+\infty$ (élément final). Ayant fait choix d'une numérotation récursive de $\mathfrak{Q}$ (application biunivoque et birécursive de $\mathfrak{Q}$ sur $\mathfrak{N}$), nous désignerons par $\mathbf{q}_i$ l'élément de $\mathfrak{Q}$ dont le numéro est l'entier i.

6. Nous désignerons par $\mathfrak{R}$ l'ensemble ordonné des nombres réels augmenté des éléments $-\infty$ et $+\infty$ et muni de sa topologie d'espace compact.

Nous appellerons $\mathfrak{R}^p$*-fonction* toute application de $\mathfrak{R}^p$ dans $\mathfrak{R}$ (p entier ≥ 1).

7. Une semi-$\mathfrak{N}$-fonction φ sera dite une *approximation* si elle possède les trois propriétés suivantes, valables quels que soient les entiers i et j :

1° $\varphi(i)$ ne prend que les valeurs 0 ou 1 ;

2° $[i \in \mathbf{D}(\varphi)$ et $\varphi(i) = 0$ et $\mathbf{q}_j \leq \mathbf{q}_i] \rightarrow [j \in \mathbf{D}(\varphi)$ et $\varphi(j) = 0]$

3° $[i \in \mathbf{D}(\varphi)$ et $\varphi(i) = 1$ et $\mathbf{q}_j \geq \mathbf{q}_i] \rightarrow [j \in \mathbf{D}(\varphi)$ et $\varphi(j) = 1]$.

On voit qu'à toute approximation φ correspondent deux éléments a et b de $\mathfrak{R}$ tels que $a \leq b$ et que :

1° $\mathbf{q}_i < a \rightarrow [i \in \mathbf{D}(\varphi)$ et $\varphi(i) = 0]$;

2° $\mathbf{q}_i > b \rightarrow [i \in \mathbf{D}(\varphi)$ et $\varphi(i) = 1]$;

3° $a < \mathbf{q}_i < b \rightarrow i \notin \mathbf{D}(\varphi)$.

[Si a, par exemple, appartient à $\mathfrak{Q}$, avec $a = \mathbf{q}_n$, n peut, ou non, appartenir à $\mathbf{D}(\varphi)$.]

Nous appellerons respectivement ces nombres a et b (qui peuvent être finis

ou infinis) la *borne inférieure* et la *borne supérieure* de l'approximation φ, et nous les désignerons par $\mathbf{inf}(\varphi)$ et $\mathbf{sup}(\varphi)$.

Si φ et ψ sont deux approximations et si ψ est un prolongement de φ, on a $\mathbf{inf}(\varphi) \leqq \mathbf{inf}(\psi) \leqq \mathbf{sup}(\psi) \leqq \mathbf{sup}(\varphi)$.

Nous désignerons par $\mathfrak{A}$ l'ensemble de toutes les approximations.

8. Une approximation φ sera dite *parfaite* si le complémentaire de $\mathbf{D}(\varphi)$ est vide ou réduit à un seul élément, ce qui revient à dire que $(\mathbf{inf})\varphi = \mathbf{sup}(\varphi)$.

Nous poserons dans ce cas $\mathbf{inf}(\varphi) = \mathbf{sup}(\varphi) = \mathbf{déf}(\varphi)$, et nous dirons que $\mathbf{déf}(\varphi)$ est l'élément de $\mathfrak{R}$ *défini par* φ.

Nous désignerons par $\mathfrak{P}$ l'ensemble de toutes les approximations parfaites.

9. x et y étant deux éléments quelconques de $\mathfrak{R}$ tels que $x \leqq y$, nous désignerons par β_x^y l'approximation définie par les trois conditions suivantes.

1° $\mathbf{q}_i < x \rightarrow [i \in \mathbf{D}(\beta_x^y)$ et $\beta_x^y(i) = 0]$;

2° $\mathbf{q}_i > y \rightarrow [i \in \mathbf{D}(\beta_x^y)$ et $\beta_x^y(i) = 1]$;

3° $x \leqq \mathbf{q}_i \leqq y \rightarrow i \notin \mathbf{D}(\beta_x^y)$.

Pour tout élément x de $\mathfrak{R}$, nous poserons $\alpha_x = \beta_x^x$ (α_x est une approximation parfaite).

10. Un opérateur sera dit *opérateur d'approximation* s'il est cohérent et s'il applique $\mathfrak{A}$ dans $\mathfrak{A}$ (c'est-à-dire si sa restriction à $\mathfrak{A}$ applique $\mathfrak{A}$ dans $\mathfrak{A}$).

11. Un opérateur d'approximation sera dit *parfait* s'il applique $\mathfrak{P}$ dans $\mathfrak{P}$.

F étant un tel opérateur, considérons la $\mathfrak{R}$-fonction f définie par $f(x) = \mathbf{def}[F(\alpha_x)]$. Nous poserons $f = \mathbf{d}(F)$ et nous dirons que f est la $\mathfrak{R}$-fonction *définie par* F.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur les fonctions aléatoires à symétrie hypersphérique avec composantes gaussiennes et stationnaires du second ordre*. Note de M. **Harold Hornby**, présentée par M. Joseph Pérès.

Soit une fonction aléatoire à symétrie hypersphérique avec des composantes mutuellement indépendantes, identiquement distribuées, gaussiennes et stationnaires du second ordre. Nous démontrons que la moyenne de la durée entre des traversées de la surface d'une hypersphère du rayon r centrée sur l'origine est

$$(1) \qquad L(r) = \frac{\Gamma\left(\frac{M}{2}\right)}{r}\left(\frac{2\Psi_0}{r^2}\right)^{\frac{M}{2}-1}\left\{\frac{\pi\Psi_0^2}{2(-\Psi_0'')}\right\}^{\frac{1}{2}}\exp\left(\frac{r^2}{2\Psi_0}\right)$$

et prend son minimum pour $r^2 = (M-1)\Psi_0$.

De plus, chaque dérivée en moyenne quadratique de cette fonction aléatoire est de même nature que ses composantes.

Supposons que les processus $X_e(t)$, $e = 1 \ldots, M$, soient mutuellement indépendants et identiquement distribués; chacun étant un processus gaussien et

stationnaire du second ordre, centré sur son espérance mathématique, avec fonction de covariance, $\Psi(\tau) \equiv \Psi_\tau$ possédant des dérivées de tous ordres.

Posons,

$$Z(t) = R^2(t) = X_1^2(t) + \ldots + X_M^2(t);$$

l'on peut dire alors que $Z(t)$ est un processus stationnaire à symétrie hypersphérique.

La dérivée en moyenne quadratique $Z^{(p)}(t)$ d'ordre p de $Z(t)$ par rapport à t, est définie par

$$Z^{(p)}(t) = \underset{h \to 0}{\text{l.i.m.}} \left\{ \frac{Z^{(p-1)}(t+h) - Z^{(p-1)}(t)}{h} \right\}$$

et existe pour tout t. De plus, en vertu d'un résultat de Kawata ([1]),

$$Z^{(p)}(t) = \underset{h \to 0}{\text{l.i.m.}} \left[h^{-p} \left\{ \sum_{K=0}^{p} \binom{p}{K} (-1)^{p-K} Z(t - hK) \right\} \right].$$

Lemme 1. — *Soit a la matrice de covariance de la famille* $\{X_e(t_1), \ldots, X_e(t_N)\}$, *à déterminant* $\Delta \neq 0$, *à inverse* a^{-1} *et à adjoint* A. *Désignons par* $\Lambda(\lambda)$ *la matrice diagonale d'ordre* $N \times N((\lambda_i \delta_{ij}))$, *et posons* $A(\lambda) = \|A - \Lambda(\lambda)\|$.

Formons

$$Y(t) = X_1(t) + \ldots + X_M(t).$$

La fonction caractéristique de la famille $\{Z(t_1), \ldots, Z(t_r), Y(t_{r+1}), \ldots, Y(t_N)\}$ est alors

$$f(u, t) = \left\{ \frac{A(0)}{A(\lambda)} \right\}^{\frac{M}{2}} \exp\left[-\frac{M}{2} tbt' \right]$$

où

$$\lambda = \{\lambda_1, \ldots, \lambda_r, 0, \ldots, 0\}, \qquad \lambda_j = 2i\Delta u_j \quad (j = 1 \ldots r), \qquad u = \{u_1, \ldots, u_r, 0, \ldots, 0\},$$
$$t = \{0, \ldots, 0, t_{r+1}, \ldots, t_N\}, \qquad b^{-1}\Delta = A - \Lambda(\lambda);$$

$A(0)/A(\lambda)$ s'écrit $\left\{ 1 + \sum_{p=1}^{r} (-i)^p 2^p \Delta^{p+1-N} u_{i_1} \ldots u_{i_p} A_{i_1}, \ldots, i_p(0) \right\}^{-1}$ où $\neq p$ désigne la somme de toutes les combinaisons des p entiers $i, \ldots, i_p$ choisis parmi $1 \ldots r$; $A_{i_1} \ldots, i_p(0)$ est le cofacteur de $A(0)$ obtenu en supprimant les lignes et les colonnes $i_1 \ldots, i_p$.

Lemme 2. — *Si* $W(\xi, \eta)$ *représente la fonction de répartition du couple* $Z(t)$ *et* $Z'(t)$, *l'espérance mathématique de la durée de retour de la valeur* $Z(t) = r^2$, *est donnée par :*

$$L(r) = \left| \int_{-\infty}^{+\infty} \eta W(r^2, \eta)\, d\eta \right|^{-1} \quad (^2).$$

([1]) *Tôhuku Math. Journ.*, 2e série, vol. 6, n° 1, 1954.

([2]) Rice, *Noise and Stochastic Processes*. Editor Nelson Wax Dover, 1954.

L'on peut montrer que

$$W(\xi, \eta) = \frac{1}{4\Gamma\left(\frac{M}{2}\right)} \{2\pi\xi\Psi_0^2(-\Psi_0'')\}^{-\frac{1}{2}} \left(\frac{\xi}{2\Psi_0}\right)^{\frac{M}{2}-1} \exp\left[-\frac{1}{2}\left\{\frac{\xi^2}{\Psi_0} + \frac{\eta^2}{-4\Psi_0''\xi}\right\}\right]$$

en utilisant le lemme 1 avec $r = N$.

La substitution $\eta^2 = 4\xi\zeta^2$ donne

$$W(\xi, \zeta) = \frac{2(\Psi_0)^{-1}}{\Gamma\left(\frac{M}{2}\right)} \left(\frac{\xi}{2\Psi_0}\right)^{\frac{M}{2}-1} \exp\left(-\frac{\xi}{2\Psi_0}\right) \left\{\frac{1}{2\pi(-\Psi_0'')}\right\}^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{1}{2}\,\frac{\zeta^2}{-\Psi_0''}\right)$$

ce qui montre que $R(t)$ et $R'(t)$ sont indépendants et d'ailleurs que $R'(t)$ est un processus gaussien et stationnaire du second ordre ayant pour variance $-\Psi_0''$. Par ailleurs, chaque dérivée en moyenne quadratique de $R(t)$ est gaussienne et en outre la dérivée d'ordre p, $R^{(p)}(t)$, a pour variance $(-1)^p\Psi_0^{(2p)}$.

Puisque

$$\frac{dL^{-1}(r)}{dr} \propto e^{-\frac{r^2}{2\Psi_0}} \left\{(M-1)\,r^{M-2} - \frac{r^M}{\Psi_0}\right\} = 0 \qquad \text{lorsque} \quad r^2 = (M-1)\,\Psi_0,$$

il en résulte que $L(r)$ prend sa valeur minimum pour le rayon égal à $\sqrt{M-1}$ fois l'écart quadratique moyen des processus composants.

Visiblement la moyenne de la durée d'une traversée de l'hypersphère est donnée par

$$\tau = \sqrt{2\pi}(-\Psi_0'')^{-\frac{1}{2}} r^{1-M} \int_0^r \xi^{M-1} \exp\left(\frac{r^2-\xi^2}{2\Psi_0}\right) d\xi.$$

MÉCANIQUE. — *Sur la résonance non linéaire.*

Note (*) de M. **Nicolas Minorsky**, présentée par M. Henri Beghin.

Cette Note a pour but d'expliquer l'origine de discontinuités observées quelquefois dans la courbe de la résonance non linéaire. On montre que ces discontinuités s'expliquent par les différences finies de racines stables de l'équation cubique aux points où le discriminant change de signe.

Il est bien connu que les phénomènes de la résonance non linéaire se présentent sous formes extrêmement variées. Une de ces formes, observée souvent dans les systèmes autoexcitateurs soumis à une action périodique extérieure de la fréquence variable ω, se manifeste de la façon suivante : l'amplitude saute brusquement à une valeur plus grande pour $\omega = \omega_1$ et tombe aussi brusquement à sa valeur primitive pour $\omega = \omega_2$ (où $\omega_2 > \omega_1$) ce qui résulte dans une forme plus ou moins rectangulaire de la courbe de la résonance.

(*) Séance du 20 juin 1955.

Nous étudierons ce phénomène dans le cas d'une équation différentielle simple

(A) $$\ddot{x} - (a - cx^2)\dot{x} + x = \gamma \sin \omega t,$$

où, pour simplifier les calculs, nous supposerons que les paramètres a, c et γ sont des petits nombres du même ordre de grandeur et ω variable dans un certain intervalle (par exemple 0,2) autour de $\omega_0 = 1$.

Il est utile de faire intervenir ici la méthode stroboscopique en introduisant les variables $r = \sqrt{x^2 + \dot{x}^2} = \sqrt{x^2 + y^2}$ et $\psi = \operatorname{arc\,tg}(y/x)$. Comme cette méthode a été déjà exposée dans des publications antérieures ([1]), nous omettrons les détails de ce calcul et indiquerons seulement que le système stroboscopique ici est de la forme

(B) $$\frac{dr}{d\tau} = -\sigma(r^3 - pr + q\cos\varphi); \qquad \frac{d\varphi}{d\tau} = \frac{\sigma q}{r}\sin\varphi,$$

où $p = 4a/c$; $q = kf(\omega)$; $k = 4\gamma/\pi c$; $f(\omega) = \sqrt{m^2 + n^2\omega^2}/(\omega^2 - 1)$; $m = \sin 2\pi\omega$; $n = (\cos 2\pi\omega - 1)$: $\sigma = c/8$ et φ, la phase, est la variation de ψ (par rapport à la valeur 2π) pendant une période 2π.

Il est clair que le régime stationnaire est donné par le point singulier de (B). L'équilibre de la phase existe pour $\sin\varphi = 0$ (donc, $\cos\varphi = \pm 1$) et le calcul de la stabilité montre qu'il faut prendre $\cos\varphi = -1$. L'équation caractéristique est ici

(C) $$S^2 + \left[\sigma(3r_0^2 - p) + \frac{q}{r_0}\right]S - \left(\frac{q\sigma}{r_0}\right)(3r_0^2 - p) = 0,$$

où r_0 est la valeur stationnaire de l'amplitude r. Il en résulte que la condition de stabilité est $r_0 > \sqrt{p/3}$.

L'amplitude est stationnaire si le polynome $F(r) = r^3 - pr - q$ a une racine positive stable. Or, selon que le discriminant $\Delta = q^2/4 - p^3/27$ est positif ou négatif, il y a, soit une seule racine réelle r_0, soit trois pareilles racines r'_0, r''_0 et r'''_0. Dans le premier cas $r_0 = 2\sqrt{p/3}\,\operatorname{ch}(u/3)$ où l'argument u se détermine de la formule $\operatorname{ch} u = \pm (q/2)(3/p)^{3/2}$, $(\mp q > 0)$.

Dans le deuxième cas, une des trois racines, par exemple r'_0, étant négative est à rejeter car r est une quantité essentiellement positive. Quant aux deux autres racines r''_0 et r'''_0, elles sont données par les formules

$$r''_0, \quad r'''_0 = 2\sqrt{\frac{p}{3}}\cos\frac{1}{3}(\pi \pm u)$$

où u s'obtient de la relation $\cos u = (q/2)(3/p)^{3/2}$. La condition de stabilité élimine la racine r''_0, comme on le voit facilement. Par conséquent, pour $\Delta < 0$,

([1]) N. MINORSKY, *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 2179; *Bull. S. F. M.*, n° **13**, 1954.

il n'y a qu'une seule racine stable $r_0''' = 2\sqrt{p/3}\cos(1/3)(\pi - u)$ susceptible de représenter l'amplitude stationnaire.

On arrive ainsi à la conclusion suivante : pour $\Delta > 0$, l'amplitude est r_0; pour $\Delta < 0$ elle est r_0''' et, ce qui est essentiel, pour $\Delta = 0$, $r_0 \neq r_0'''$. En d'autres mots, pour $\Delta = 0$, « l'échange de racines » a lieu avec une discontinuité $r_0 - r_0'''|$ ce qui résulte dans la courbe de la résonance de la forme plus ou moins rectangulaire. Si l'on fait varier ω pour s'approcher de l'intervalle (ω_1, ω_2) de deux côtés (de $\omega < \omega_1$ et de $\omega > \omega_2$), l'amplitude décroît légèrement (avant de changer brusquement aux points ω_1 et ω_2) ce qui résulte de la variation de $\cos(1/3)(\pi - u)$ dans cette région; cela est aussi conforme à l'expérience. La forme relativement plate de la résonance dans l'intervalle (ω_1, ω_2) s'explique par la variation lente du cosinus hyperbolique dans le voisinage de 1, et ainsi de suite. Le phénomène en question n'a pas lieu si les paramètres a, c et γ sont tels que Δ ne change pas de signe dans l'intervalle de fréquences envisagé. De même, si la différence $|r_0 - r_0'''|$ est petite, le phénomène de ce genre est à peine marqué.

ASTROPHYSIQUE. — *Sur l'obtention d'enregistrements de spectres stellaires et la détermination de gradients au moyen d'un spectrophotomètre photoélectrique.* Note (*) de M. **Pierre Guérin**, présentée par M. André Danjon.

Les fluctuations des enregistrements pourront encore être réduites, mais l'appareil est fidèle et les déterminations de gradients et de discontinuité sont en excellent accord avec celles de Chalonge.

Une trentaine d'enregistrements de spectres d'étoiles brillantes appartenant aux premiers types spectraux ont été obtenus en avril 1955 au moyen du spectrophotomètre photoélectrique décrit précédemment ([1]), fixé au foyer Cassegrain du télescope de 81 cm de l'Observatoire de Haute-Provence.

Conditions d'observation. — Les images ont été *en général* médiocres, débordant largement de la fente du spectroscope (largeur : 1/10e de millimètre). Le flux lumineux pénétrant dans cette fente subissait constamment des variations de ± 30 % autour d'une valeur moyenne, avec une pseudo-période voisine de 1/3 de seconde. Les enregistrements de spectres duraient 15 m (6 000 à 3 500 Å).

Magnitude limite. — La magnitude limite ne dépend que du rapport signal/courant d'obscurité, à la sortie de la cellule la moins éclairée, celle qui est placée derrière le spectre. A une température donnée, on peut augmenter ce rapport en élargissant la fente sélectrice qui explore le spectre, mais il

(*) Séance du 20 juin 1955.

([1]) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1692 et 239, 1954, p. 956.

convient cependant de conserver un pouvoir de résolution suffisant pour enregistrer le fond continu entre les raies. Après des tâtonnements, nous avons porté la largeur de la fente exploratrice à une valeur un peu supérieure à celle de l'image de la fente d'entrée du spectroscope, sans que le pouvoir de résolution en soit sensiblement diminué. A la température de 8° C, la magnitude limite était alors voisine de 6 et à 0°, en hiver, elle atteindrait 8 ou 9 : c'est précisément la magnitude limite photographique avec le petit spectrographe à oscillations de Chalonge, fixé sur le même télescope.

Fluctuations des enregistrements. — Après élimination d'un certain nombre d'enregistrements dont le tracé présentait des fluctuations brusques et irrégulières que nous avons pu attribuer *avec certitude* aux défectuosités d'un tube électronique amplificateur, nous avons étudié les fluctuations des enregistrements restants en les comparant à celles des enregistrements du spectre d'une source stable de laboratoire. On constate que les fluctuations fines de nos spectres d'étoiles sont comparables à celles que produit le bruit de fond des multiplicateurs, mais qu'il s'y ajoute en général des fluctuations produisant parfois l'apparence de fausses petites raies, d'amplitude relative ± 3 % et de période voisine de 15 s. *Ces fluctuations parasites ne sont pas gênantes pour les mesures de répartition spectrale et ne modifient en rien le tracé moyen du fond continu.* Il convient néanmoins d'en rechercher l'origine afin de les éliminer si possible.

Leur période est trop lente pour qu'on puisse les attribuer à des phénomènes rapides tels que la scintillation différentielle (étoiles voisine du zénith), ou les ombres volantes produites sur les photocathodes ([2]) par un effet de foucaultage *au foyer* du télescope par les lèvres de la fente du spectroscope. Il nous a semblé que ces fluctuations parasites étaient plus accentuées quand les images étaient peu agitées et la mise au point défectueuse : elles proviendraient alors d'un effet de foucaultage *extra-focal* produisant un assombrissement *par le bord* des plages éclairées des photocathodes, avec une pseudopériode liée aux corrections de guidage. Nous chercherons à confirmer cette explication et nous avons prévu un dispositif simple permettant d'annuler les effets du foucaultage.

Détermination des gradients (φ_b) *et des discontinuités de Balmer* (D). — Le dépouillement est beaucoup plus rapide que celui des spectres photographiques. Nous avons mesuré l'absorption atmosphérique et nous en avons tenu compte. Nous avons pu vérifier que le passage de cirrus ne modifiait pas le tracé des spectres, ce qui ne pourrait être obtenu avec aucun autre dispositif d'exploration *fine* des spectres n'utilisant qu'une seule cellule ([3]).

([2]) Tous les points des photocatodes ne sont pas également sensibles à la lumière.

([3]) Tel, probablement, celui décrit par A. D. Code dans *Proceedings of the National Science Foundation*, Conference on Stellar Atmospheres, Indiana University, p. 14.

Toutes les étoiles ont été comparées à η U Ma, pour laquelle on a adopté (Chalonge) : $\varphi_b = 0,72$, $D = 0,225$. Pour chaque comparaison, les points de la courbe $\log(I_\lambda/I'_\lambda) = f(1/\lambda)$ sont remarquablement groupés et la cassure vers $1/\lambda = 2,10$ apparaît avec évidence. Les nombres entre parenthèses sont ceux obtenus par Chalonge.

Étoile.	Type.	φ_b.	D.	Nombre de comparaisons.	Dispersion des mesures.
α Leo............	B 8	0,84 (0,82)	0,37 (0,37)	1	–
β U Ma..........	A_0	1,00 (0,98)	0,55 (0,52)	3	±0,04
γ U Ma..........	A_0	1,02	0,55 (0,55)	3	±0,03
ε U Ma..........	$A_0 p$	0,97 (0,99)	0,57 (0,53)	1	–
ξ U Ma(br)......	A 2	0,99 (1,07)	0,53 (0,53)	2	±0,03

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Remarques sur les théories de Pais et Gell-Mann.* Note (*) de MM. **Bernard d'Espagnat** et **Jacques Prentki**, présentée par M. Louis de Broglie.

Il est possible [1] de donner une formulation axiomatique du modèle de Gell-Mann [2]. L'espace du spin isotopique est supposé à trois dimensions, les interactions fortes invariantes par rapport aux rotations et retournements dans cet espace. Les hypérons et les mésons sont des fermions et des bosons dans l'espace de Lorentz, les $\mathcal{N}$, Λ, Σ, Ξ, π et θ sont considérés dans l'espace du spin isotopique comme des spineurs de première espèce, scalaire, pseudo-vecteur, spineur de deuxième espèce, pseudo-vecteur et spineur de première espèce respectivement. Il est également possible d'introduire à la place du θ un spineur de deuxième espèce θ'. Il peut être prouvé que les $\bar{\theta}'$ (conjugués de charge) jouent exactement le rôle que jouaient les θ et inversement. Rien n'est donc changé dans les faits observables. Dans ce qui suit nous utiliserons les θ' au lieu des θ.

Dans cette formulation [1] une nouvelle constante du mouvement U apparaît dont la valeur pour un système de particules quelconques est calculable sans nouveaux postulats et qui permet de définir la charge du système par la formule

$$Q = I_3 + \frac{U}{2}. \quad (1)$$

Les valeurs de U/2 pour chaque particule prise individuellement se trouvent être celles postulées par Gell-Mann. Si l'on appelle « isofermions » et « anti-isofermions » les particules représentées par les spineurs de première et de

(*) Séance du 13 juin 1955.

[1] B. d'Espagnat et J. Prentki, *Phys. Rev.*, (sous presse).

[2] *Phys. Rev.*, 92, 1953, p. 833.

deuxième espèce respectivement U s'interprète comme la différence entre les nombres d'isofermions et d'anti-isofermions. D'autre part, soit N la différence entre les nombres de fermions et d'anti-fermions, qui elle aussi est une constante du mouvement, considérons les valeurs de la constante $(N - U)/2$ pour chaque particule $\mathfrak{N}$, Λ, Σ, Ξ, π, θ' prise individuellement. Ce sont les nombres 0, 1/2, 1/2, 1, 0, 1/2 respectivement. Dans la théorie de A. Pais (³) chacune des particules de la liste précédente est caractérisée par deux nombres quantiques i^+ et i^-. Or il se trouve que les valeurs de i^- coïncident dans chaque cas avec les nombres donnés ci-dessus (⁴). De façon générale on a donc pour un système de particules (⁵)

$$\Sigma i^- = \frac{N - U}{2}.$$

Ceci suggère une modification immédiate de la théorie de Pais. Pour obtenir tous les états de charge prédits par le modèle de Gell-Mann, et ceux-là seulement, il suffit de poser

$$(2) \qquad Q = I_3^+ - \Sigma i^- + \frac{N}{2} \qquad \text{avec} \quad I_3^+ = \Sigma i_3^+ = I_3 \qquad \text{(Gell-Mann)}$$

c'est-à-dire

$$(3) \qquad \begin{cases} q = i_3^+ - i^- + \frac{1}{2} & \text{pour les fermions,} \\ q = i_3^+ - i^- & \text{pour les bosons;} \end{cases}$$

au lieu de $q = i_3^+ + i_3 + 1/2$ et $q = i_3^+ + i_3^-$ de la théorie de Pais (³). Les règles de Gell-Mann sont également ainsi obtenues.

Bien que cette modification de la théorie de Pais, ne concernant en fait que la définition de la charge, soit rendue assez plausible par les arguments qui précèdent elle n'en présente pas moins, par ailleurs, des difficultés assez sérieuses. En effet, d'après la formule (3), c'est la somme algébrique des i^- qui est conservée et non leur somme géométrique. Ceci semble imposer une restriction très arbitraire sur les directions possibles des vecteurs i^-. D'autre part il y a dégénérescence par rapport au nombre quantique i_3^- qui devient sans interprétation physique. Ces remarques sont peut-être à rapprocher de celles de Gell-Mann et A. Pais (⁶) qui constatent qu'il a été, jusqu'à présent, impossible de trouver un groupe pour le modèle de Gell-Mann.

Enfin il faut noter que dans la formulation axiomatique (¹) on peut introduire, à côté des particules discutées ci-dessus, d'autres, caractérisées par des

(³) *Proc. Nat. Acad. Sc.*, **40**, 1954, p. 484 et 835.

(⁴) Ceci n'est pas sans quelque analogie avec une relation entre les théories de Pais et de Gell-Mann récemment signalée par R. Utiyama et W. Tobocman, *Phys. Rev.*, **98**, 1955, p. 780.

(⁵) N — U est aussi « l'attribut » a défini par R. G. Sachs, *Phys. Rev.* (sous presse).

(⁶) *Proceedings of the Glasgow conference on nuclear and meson physics*, 1954, p. 342.

propriétés tensorielles différentes dans l'espace du spin isotopique, par exemple des pseudo-scalaires et des vecteurs. Si l'on admet toutes les interactions possibles conservant le spin isotopique ceci conduit à certaines difficultées liées à la définition et à l'invariance de l'opérateur U, donc de la charge. Un premier point de vue consiste à considérer ceci comme une limitation naturelle du nombre des champs possibles. Un deuxième point de vue consiste à conserver tous les champs : on se bornera alors à rejeter les interactions nouvelles ainsi introduites qui ne conservent pas simultanément I et U. Ceci conduit, par exemple à attribuer aux hypérons pseudo-scalaire et vectoriel (dans l'espace isotopique) des charges + et o, +, ++ respectivement. En ce qui concerne donc la charge, ces particules se comportent comme les Λ^+, Σ^0, Σ^+ et Σ^{++} de la théorie de Pais. Une remarque analogue vaut pour les Ξ. De cette manière il semblerait que l'on puisse, si on le désire, par une généralisation de la théorie de Gell-Mann retrouver les résultats de celle de Pais avec cependant certaines différences (les nouvelles particules ainsi obtenues sont les duales des précédentes). Il faut remarquer toutefois que cette généralisation ne s'impose pas et que le premier point de vue, ci-dessus mentionné, est probablement plus satisfaisant.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *États stationnaires d'un système matériel en interaction avec un champ.* Note de M. **Michel Fabre de la Ripelle**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous avons indiqué précédemment une représentation des processus d'évolution d'un système en interaction avec un champ de particules qu'il peut créer et annihiler. Nous allons montrer comment obtenir une équation décrivant les états semi-stationnaires d'un système en interaction avec un champ.

A chaque point de coordonnées entières (i, j) positives d'un plan, nous faisons correspondre l'ensemble des états du système matériel, et du champ contenant j particules; le nombre i indiquant le nombre de transitions subies par le système à partir de son état initial. Un graphique symbolisant l'évolution du système partant d'un point représentatif initial (o, j_0) contenant j_0 particules du champ se présente comme une ligne brisée, composée de segments horizontaux, montants ou descendants, de gauche à droite suivant que la transition envisagée a lieu sans création de particules, ou avec émission ou absorption de particules du champ. Si l'on associe à chaque graphique symbolisant l'évolution du système d'un état initial $|m'\rangle$ à un état final $|m\rangle$ ayant son point représentatif en (i, j), une fonction $(m|g_i|m')$ traduisant l'amplitude de cet état à partir de l'état initial $|m'\rangle$ l'amplitude totale aura pour fonction associée :

$$(m|G|m') = \sum_i (m|g_i|m').$$

Lorsque pour $|m\rangle$ et $|m'\rangle$, les états du champ sont identiques, la fonction G associée à l'évolution traduit une interaction supplémentaire due à l'échange de particules du champ entre les constituants du système matériel. On appellera G_0 une telle fonction, où l'indice indique l'identité des états initial et final du champ.

Prenons pour état initial un mélange ne contenant aucune particule du champ. Désignons par $A(m')$ l'amplitude relative à chaque état et par $(m|G_0|m')$ la fonction associée à l'ensemble des processus de tous ordres conduisant de $|m'\rangle$ à $|m\rangle$ exceptant l'état $|m'\rangle$ comme état intermédiaire.

L'amplitude $\alpha(m, s)$ de l'état $|m\rangle$ dans la décomposition

$$\Phi(\vec{r}, s) = \sum_m \alpha(m, s)|m\rangle$$

de l'image de $\psi(\vec{r}, t)$ dans une base complète orthonormée quelconque $|m\rangle$, prend alors la forme

$$\alpha(m, s) = \frac{A(m)}{1-(m|G_0|m)} + \sum_{|m'\rangle \neq |m\rangle} (m|G_0|m') \frac{A(m')}{1-(m'|G_0|m')},$$

soit encore

$$\alpha(m, s) = A(m) + \sum_{|m'\rangle} \frac{(m|G_0|m')}{1-(m'|G_0|m')} A(m').$$

Définissons maintenant une fonction $(m|G_0^0|m')$ associée à l'ensemble des processus conduisant de $|m'\rangle$ à $|m\rangle$, exceptant les états de l'horizontal $j=0$, ne contenant aucune particule du champ, comme états intermédiaires. $(m|G_0|m')$ et $(m|G_0^0|m')$ sont alors liés par la relation

$$(m|G_0|m') = (m|G_0^0|m') + \sum_{|m''\rangle \neq |m'\rangle} (m|G_0^0|m'')(m''|G_0|m').$$

Portant dans $\alpha(m, s)$ et inversant les sommations sur $|m'\rangle$ et $|m''\rangle$ on voit que $\alpha(m, s)$ doit vérifier l'équation

$$\alpha(m, s) = A(m) + \sum_{|m'\rangle} (m|G_0^0|m')\alpha(m', s).$$

La transformée de Laplace de l'équation fondamentale du calcul des perturbations :

$$\alpha(m, s) = \frac{a(m, 0)}{s+i\nu_m} + \sum_{|m'\rangle} \frac{\langle m|H|m'\rangle}{\nu_m - is} \alpha(m', s)$$

dans laquelle l'hamiltonien de perturbation H possède des opérateurs de création et d'annihilation de particule du champ, tandis que $|m\rangle$ est solution de l'équation non perturbée

$$H_0|m\rangle = \nu_m|m\rangle$$

permet d'expliciter $A(m)$ et $(m \mid G_0^0 \mid m')$. On obtient

$$A(m) = \frac{a(m, 0)}{s + i\nu_m}, \qquad (m \mid G_0^0 \mid m') = \frac{\langle m \mid U_0^0(s) \mid m' \rangle}{\nu_m - is}$$

où

$$\langle m \mid U_0^0(s) \mid m' \rangle = \sum_{n=0}^{+\infty} \Bigg\{ \sum_{\mid m^{(1)}\rangle \ldots \mid m^{(2n+1)}\rangle} \langle m \mid H \mid m^{(2n+1)} \rangle \frac{1}{\nu_{m^{(2n+1)}} - is} \times \langle m^{(2n+1)} \mid H \mid m^{(2n)} \rangle \frac{1}{\nu_{m^{(2n)}} - is} \cdots \frac{1}{\nu_{m^{(1)}} - is} \langle m^{(1)} \mid H \mid m' \rangle \Bigg\}.$$

les états $\mid m^{(i)} \rangle$ contenant tous au moins une particule du champ.
$\alpha(m, s)$ est ainsi solution de :

$$\alpha(m, s) = \frac{a(m, 0)}{s + i\nu_m} + \sum_{\mid m' \rangle} \frac{\langle m \mid U_0^0(s) \mid m' \rangle}{\nu_m - is} \alpha(m', s)$$

tenant compte de la décomposition

$$\Phi(\vec{r}, s) = \sum_{\mid m \rangle} \alpha(m, s) \mid m \rangle, \qquad \psi_0(\vec{r}, 0) = \sum_{\mid m \rangle} a(m, 0) \mid m \rangle$$

de la fermeture de la base $\mid m \rangle$ et désignant par $U_0^0(\vec{r}, \vec{r}'; s)$ une fonction telle que

$$\langle m \mid U_0^0(s) \mid m' \rangle = \iint_{(\vec{r}, \vec{r}')} \psi_m(\vec{r})\, U_0^0(\vec{r}, \vec{r}'; s)\, \psi_{m'}(\vec{r}')\, \text{o} \left| d\vec{r}\, d\vec{r}' \right.$$

$\Phi(\vec{r}, s)$ doit être solution de

$$(H_0 - is)\Phi(\vec{r}, s) - \int_{(\vec{r}')} U_0^0(\vec{r}, \vec{r}'; s)\, \Phi(\vec{r}', s)\, d\vec{r}' = -i\psi_0(\vec{r}, 0).$$

où la barre indique la fonction complexe conjuguée.

Les états semi-stationnaires sont donnés par les pôles de $\Phi(\vec{r}, s)$; leurs fonctions et énergie propres doivent donc être solution de

$$(H_0 - \varepsilon_m)\psi_m(\vec{r}) - \int_{(\vec{r}')} U_0^0(\vec{r}, \vec{r}'; -i\varepsilon_m)\, \psi_m(\vec{r}')\, d\vec{r}' = 0.$$

Lorsque le temps $t \to \infty$, la variable s tend vers les pôles de $\Phi(\vec{r}, s)$, la fonction $U_0^0(\vec{r}, \vec{r}'; s)$ tend alors vers une fonction limite complexe dont la partie réelle fournit les états stationnaires. On voit ainsi apparaître automatiquement un potentiel complexe.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la détermination de fonctions d'ondes à singularités localisées mobiles décrivant des trajectoires circulaires dans le cas d'un potentiel extérieur central.* Note de M. **Gérard Petiau**, présentée par M. Louis de Broglie.

Détermination des fonctions d'ondes à singularités localisées mobiles décrivant les trajectoires circulaires classiques d'un corpuscule soumis à l'action d'un champ de force extérieur central.

Un corpuscule soumis à l'action d'un champ de force extérieur central et suivant les lois de la mécanique classique décrit dans certains cas des trajectoires circulaires. Nous nous proposons de déterminer des fonctions d'ondes solutions de l'équation de Schrödinger dépendant du temps et possédant des singularités localisées mobiles décrivant au cours du temps ces trajectoires circulaires.

Nous considérons un corpuscule soumis à l'action du champ de force central $F(r)$ dérivant du potentiel $U(r)$, $[F(r) = -dU(r)/dr]$. Dans un tel champ, pour une vitesse initiale perpendiculaire au rayon vecteur et de grandeur convenable, le corpuscule décrit des trajectoires circulaires avec une vitesse angulaire ω constante telle que $m\omega^2 r = -F(r)$. Pour un système de valeurs r_0, ω_0 tel que $m\omega_0^2 r_0 = -F(r_0)$ et une origine des temps convenable, la trajectoire du corpuscule a pour équations

$$(1) \qquad x = r_0 \cos\omega_0 t, \qquad y = r_0 \sin\omega_0 t, \qquad z = 0.$$

Posant $\psi = a(x, y, z, t)\exp[(i/\hbar)\,S(x, y, z, t)]$, ($a$ et S réels), l'équation de Schrödinger donne le système

$$(2) \qquad \hbar^2\Delta a + [2m[\partial_t S - U(r)] - \Sigma(\partial_x S)^2]\,a = 0,$$

$$(3) \qquad 2m(\partial_t a) - 2\Sigma(\partial_x S)(\partial_x a) - \Delta S\,a = 0.$$

Si nous cherchons une solution de la forme

$$S = S_0(t) - S_1(t)\,x - S_2(t)\,y, \qquad \Delta S = 0$$

nous avons immédiatement

$$S_1(t) = mv_x = -mr_0\omega_0\sin\omega_0 t; \qquad S_2(t) = mv_y = mr_0\omega_0\cos\omega_0 t.$$

L'équation (3) montre que $a(x, y, z, t)$ est une fonction quelconque de trois intégrales premières λ, μ, ν du système

$$mdx = S_1(t)\,dt, \qquad mdy = S_2(t)\,dt, \qquad mdz = 0.$$

Nous choisissons pour celles-ci les expressions

$$(4) \qquad \lambda = x\cos\omega_0 t + y\sin\omega_0 t - r_0; \qquad \mu = x\sin\omega_0 t - y\cos\omega_0 t, \qquad \nu = z.$$

Alors

$$a(x, y, z, t) = a(\lambda, \mu, \nu), \qquad \Delta_{x,y,z} = \Delta_{\lambda,\mu,\nu}, \qquad r^2 = x^2 + y^2 + z^2 = (\lambda + r_0)^2 + \mu^2 + \nu^2.$$

Effectuant le changement de variables (4), nous voyons que S'_0 doit être constant : $S'_0 = B$. L'équation (2) devient alors

$$\hbar^2 \Delta_{\lambda\mu\nu} a + [2mB - 2m F(r_0)\lambda - 2m U(\sqrt{(\lambda + r_0)^2 + \mu^2 + \nu^2}) - m r_0 F(r_0)] a = 0 \tag{5}$$

et nous avons

$$S = Bt + m r_0 \omega_0 \mu.$$

L'équation (5) est dans l'espace (λ, μ, ν) du type de Schrödinger. En général elle admettra des formes acceptables de solutions $a(\lambda, \mu, \nu)$ pour certaines valeurs propres B_n. A une même valeur propre B_n correspondra en général deux types de solutions, les unes régulières dans tout l'espace (λ, μ, ν), les autres singulières au point $\lambda = \mu = \nu = 0$. La solution singulière $a(\lambda, \mu, \nu)$ définit une fonction $a(x, y, z, t)$ possédant une singularité localisée mobile décrivant la trajectoire (1).

Dans le cas particulier de l'oscillateur harmonique spatial

$$U(r) = kr^2, \qquad F(r) = -2kr, \qquad m\omega_0^2 r_0 = 2kr_0, \qquad \omega_0 = (2k/m)^{\frac{1}{2}}$$

et l'équation (5) se réduit à

$$h^2 \Delta_{\lambda\mu\nu} a + [2mB - 2mk(\lambda^2 + \mu^2 + \nu^2)] a = 0,$$

équation obtenue précédemment [1].

Dans le cas du champ coulombien (atome d'hydrogène)

$$F(r) = -\frac{e^2}{r^2}, \qquad U(r) = -\frac{e^2}{r}, \qquad m\omega_0^2 r_0^3 = e^2,$$

(5) se réduit à

$$h^2 \Delta_{\lambda\mu\nu} a + \left[2mB + \frac{m e^2}{r_0} - \frac{2m e^2}{r_0^2}\lambda + \frac{2m e^2}{\sqrt{(\lambda + r_0)^2 + \mu^2 + \nu^2}}\right] a = 0. \tag{6}$$

Cette équation est du type étudié par Schrödinger dans le cas de l'effet Stark.

Lorsque la trajectoire (1) n'est plus dans le plan $z = 0$, mais dans un plan quelconque passant par l'origine, on a, α, β, γ désignant trois angles d'Euler, au lieu de (1) et de (4),

$$(1') \quad \begin{cases} x = r_0[\cos\alpha\cos(\omega t + \beta) - \sin\alpha\cos\gamma\sin(\omega t + \beta)], \\ y = r_0[\sin\alpha\cos(\omega t + \beta) + \cos\alpha\cos\gamma\sin(\omega t + \beta)], \qquad z = r_0\sin\gamma\sin(\omega t + \beta); \end{cases}$$

$$(4') \quad \begin{cases} \lambda = \cos(\omega t + \beta)[x\cos\alpha + y\sin\alpha] - \sin(\omega t + \beta)[(x\sin\alpha - y\cos\alpha)\cos\gamma - z\sin\gamma] - r_0, \\ \mu = \sin(\omega t + \beta)[x\cos\alpha + y\sin\alpha] + \sin(\omega t + \beta)[(x\sin\alpha - y\cos\alpha)\cos\gamma - z\sin\gamma], \\ \nu = (x\sin\alpha - y\cos\alpha)\sin\gamma + z\cos\gamma. \end{cases}$$

La fonction $a(\lambda, \mu, \nu)$ est alors encore déterminée par l'équation (5) [(6) dans le cas de l'atome d'hydrogène].

---

(1) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1269.

CHALEUR. — *Sur la théorie analytique des condenseurs à ruissellement.* Note (*) de MM. **Marcel Véron** et **François Trèves**, présentée par M. Hippolyte Parodi.

Un flux permanent d'eau s'écoule au contact de tubes auxquels il soustrait de la chaleur, ce qui y refroidit et y condense un fluide tel que NH_3 (effet recherché). En même temps, l'eau rencontre un flux permanent d'air ascendant qui s'échauffe et s'humidifie en la refroidissant (effet utile), avant de lui recéder une part de la chaleur et de l'humidité reçues (effet nuisible).

Bien que de tels échangeurs soient d'un usage courant dans les industries chimique et frigorifique, les lois analytiques de leur fonctionnement sont restées inconnues. On tentera de les formuler, en se limitant ici au cas où le fluide intérieur subit seulement une condensation, l'enceinte étant donc isotherme.

On notera T la température uniforme dans les tubes, t et τ les températures courantes de l'air et de l'eau (t_0 et τ_0 initiales, t_1 et τ_1 finales en suivant l'air), Π_a et Π_e les débits massiques de l'air (sec) et de l'eau, S et K la surface d'échange et le coefficient de transmission calorifique entre le fluide condensable et l'eau, S′, K′ et E′ la surface de contact, le coefficient d'échange et le taux d'évaporation entre l'eau et l'air (surfaces totales S_0 et S'_0), c_a, c_e, c_v les chaleurs spécifiques de l'air, de l'eau et de sa vapeur, λ_t l'enthalpie de la vapeur dans l'air humide à la température t, λ_τ celle de la vapeur saturée à la température τ, q_τ celle de l'eau, δ la densité relative de la vapeur par rapport à l'air, w l'humidité absolue de l'air : masse de vapeur associée à la masse d'air unité (w_0 initiale, w_1 finale, $w_\tau \sim \alpha + \beta\tau$ pour l'air saturé à τ dans un domaine de températures limité à quelques °C).

En comptant les surfaces S et S′ positivement dans le sens de circulation de l'air, les équations différentielles qui régissent t, τ et w s'écrivent

$$K(T-\tau)\,dS = -[\Pi_e - (w_1 - w)\,\Pi_a]\,c_e\,d\tau + \Pi_a(c_a + wc_v)\,dt + \Pi_a[\lambda_\tau - q_\tau + c_v(t-\tau)]\,dw,$$

$$K'(\tau - t)\,dS' = \Pi_a[(c_a + wc_v)\,dt - c_v(t-\tau)\,dw],$$

$$\Pi_a\,dw = \frac{E'}{\delta}(w_\tau - w)\,dS', \qquad \text{avec (d'après Lewis)} \quad \frac{E'}{\delta} = \frac{K'}{c_a + wc_v}.$$

Il est légitime de négliger $(w_1 - w)\,\Pi_a$ devant Π_e, et $c_v(t-\tau)\,dw$ devant $(c_a + wc_v)\,dt$.

On simplifiera encore les écritures :

1° en ajoutant les deux premières équations;

2° en posant

$$\varphi = \frac{\Pi_e c_e}{\Pi_a}, \qquad a = \frac{K}{\Pi_a}, \qquad b = \frac{K'}{\Pi_a}\,\frac{dS'}{dS}, \qquad \mu = \frac{K'}{(c_a + wc_v)\,\Pi_a}\,\frac{dS'}{dS} = \frac{E'}{\delta\Pi_a}\,\frac{dS'}{dS};$$

(*) Séance du 20 juin 1955.

3° en observant que, d'après les données numériques de Ramzine, le groupement : $\lambda_\tau - q_\tau + c_v(t-\tau) \sim \lambda_t - q_\tau$, pratiquement indépendant de t et de τ, peut être assimilé à une constante χ.

On est ainsi ramené à intégrer le système différentiel :

$$(1) \qquad -\varphi\frac{d\tau}{dS} + \chi\frac{dw}{dS} = aT + bt - (a+b)\tau,$$

$$(2) \qquad \frac{dt}{dS} = -\mu(t-\tau),$$

$$(3) \qquad \frac{dw}{dS} = \mu(\alpha + \beta\tau - w).$$

Acccessible au calcul opérationnel, cette intégration donne

$$(4) \qquad \tau = T - \frac{1}{p_1 - p_2}\sum_{i=1,2}(-1)^i\left(\tau_0 p_i + \frac{M_1}{\varphi} + \frac{N_1}{\varphi p_i}\right)e^{p_i S},$$

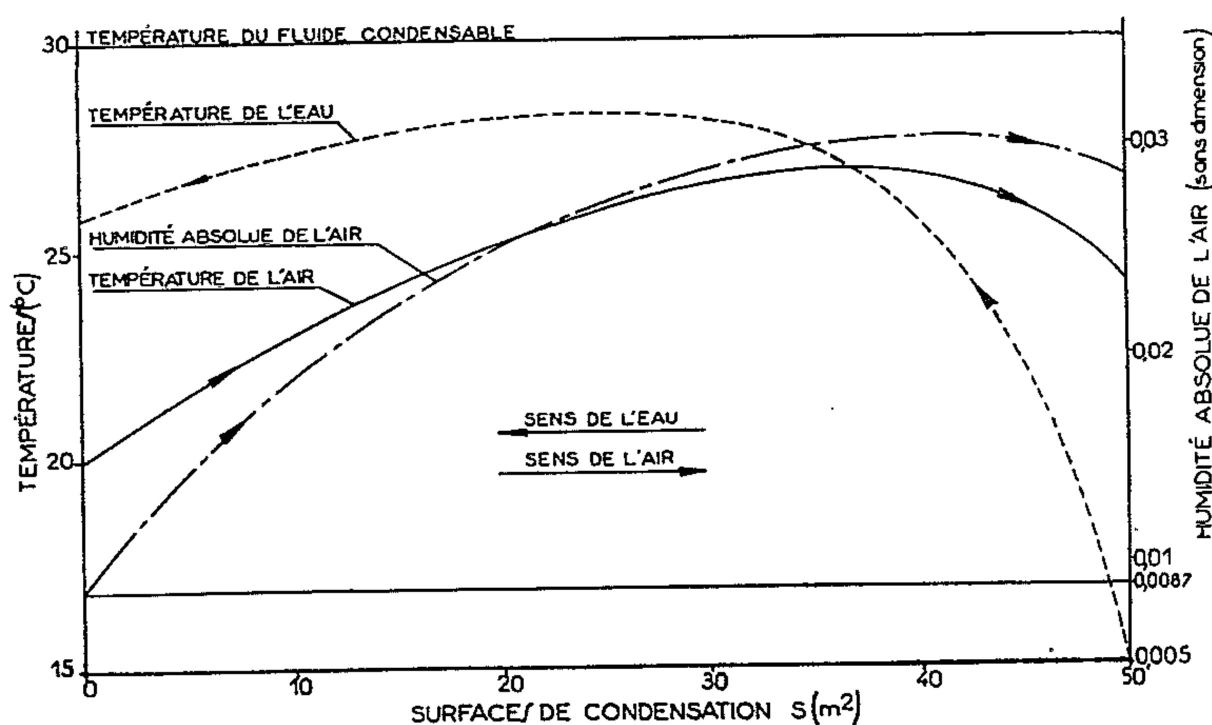
$$(5) \qquad t = T + \frac{1}{(\mu+p_1)(\mu+p_2)}\left(t_0\mu^2 - \frac{L_2}{\varphi}\mu + \frac{M_2}{\varphi} - \frac{N_2}{\varphi\mu}\right)e^{-\mu S} - \frac{1}{p_1-p_2}\sum_{i=1,2}\frac{(-1)^i}{p_i+\mu}\left(t_0 p_i^2 + \frac{L_2}{\varphi}p_i + \frac{M_2}{\varphi} + \frac{N_2}{\varphi p_i}\right)e^{p_i S},$$

$$(6) \qquad w = \alpha + \beta T + \frac{1}{(\mu+p_1)(\mu+p_2)}\left(w_0\mu^2 - \frac{L_3}{\varphi}\mu + \frac{M_3}{\varphi} - \frac{N_3}{\varphi\mu}\right)e^{-\mu S} - \frac{1}{p_1-p_2}\sum_{i=1,2}\frac{(-1)^i}{p_i+\mu}\left(w_0 p_i^2 + \frac{L_3}{\varphi}p_i + \frac{M_3}{\varphi} + \frac{N_3}{\varphi p_i}\right)e^{p_i S}.$$

p_1, p_2 sont les deux racines de l'équation

$$(7) \qquad p^2 - \left(\mu - \frac{a+b+\chi\mu\beta}{\varphi}\right)p - \frac{\mu a}{\varphi} = 0.$$

Les coefficients L_k, M_k, N_k ($k = 1, 2, 3$; $L_1 = \tau_0\varphi$) sont des fonctions des paramètres φ, a, b, μ, α, β, χ et des conditions aux limites : T, t_0, w_0 et τ_0.



Du fait de la méthode, τ_0 n'est pas une donnée : ce que l'on connaît, c'est

la température τ_1 de l'eau qui entre dans l'appareil; τ_0 s'en déduit par :

$$(8) \qquad \tau_1 = T - \frac{1}{p_1 - p_2} \sum_{i=1,2} (-1)^i \left(\tau_0 p_i + \frac{M_1}{\rho} + \frac{N_1}{\rho p_i} \right) e^{p_i S_0}.$$

La figure porte les courbes d'évolution de t, τ et w le long de la surface S, dans un cas typique calculé par notre collaborateur A. Dumez.

Ces évolutions « en cloche » condamnent le calcul des chaleurs échangées, suivant l'usage habituel des écarts moyens de température — arithmétique ou logarithmique — qui suppose des profils respectivement linéaires ou exponentiels.

Le flux de chaleur cédée par l'enceinte à l'eau est évidemment

$$(9) \qquad Q = K \int_0^{S_0} (T - \tau)\, ds = a \Pi_a \int_0^{S_0} (T - \tau)\, dS.$$

Le flux de chaleur sensible cédée par l'eau à l'air comporte (où $\tau - t < 0$) une partie finale négative nuisible; de même la chaleur latente (où $dw < 0$). Celle-ci peut au total atteindre et même dépasser Q/2.

Il y aurait donc intérêt à soustraire l'eau au contact de l'air terminal (chaud humide). En jouant sur les données t_0, w_0, τ_1, Π_a, Π_e, S_0, S'_0, K, K', d'autres directives pratiques apparaissent, qui seront énoncées ailleurs.

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Sur une extension possible de la notion d'invariance.* Note de M. **Maurice Jessel**, présentée par M. Louis de Broglie.

Après avoir mis les équations de Maxwell sous une forme invariante par rapport aux systèmes usuels d'unités, on en donne des solutions invariantes par rapport aux relations entre champs et inductions.

1. *Un principe général d'invariance.* Il semble naturel de vouloir formuler les lois fondamentales de la Physique d'une façon invariante par rapport à ce que l'on pourrait appeler les « éléments subjectifs d'observation ». Ces éléments, dont le choix apparaît en général comme une pure affaire de commodité et peut être constamment remis en question, comprennent non seulement les axes ou systèmes de coordonnées mais aussi les systèmes d'unités de mesure et même les métriques (spatiales ou d'univers) et les connexions électromagnétiques (relations métriques entre les inductions et les champs).

2. *Une écriture invariante par rapport aux systèmes d'unités électromagnétiques.* — Comme l'a montré R. Fleischmann (1), on obtient une écriture valable dans tous les systèmes d'unités en adoptant les cinq grandeurs fonda-

(1) *Physikalische Blätter*, 9, 1953, p. 301 et *Die Naturwissenschaften*, 41, 1954, p. 131.

mentales suivantes : L, longueur; T, temps; W, énergie; Q, charge électrique et P, charge magnétique. Notre écriture sera également indépendante des questions de rationalisation au moyen de la convention scripturale : $(4\pi) = 1$ dans tout système rationalisé.

Dans une notation aussi peu différente que possible des notations habituelles de la Physique théorique, nous écrivons les équations de Maxwell :

(1) $\varsigma\,\mathbf{rot}\mathbf{H} - \partial_t\mathbf{D} = (4\pi)\mathbf{I}$ $\quad(\dim L^{-2}T^{-1}Q)$,

(2) $\mathrm{div}\mathbf{D} = (4\pi)\rho$ $\quad(\dim L^{-3}\ Q)$,

(3) $-\varsigma\,\mathbf{rot}\mathbf{E} - \partial_t\mathbf{B} = (4\pi)\mathbf{J}$ $\quad(\dim L^{-2}T^{-1}P)$,

(4) $\mathrm{div}\mathbf{B} = (4\pi)\beta$ $\quad(\dim L^{-3}\ P)$.

La constante ς possède les dimensions $T^{-1}W^{-1}QP$ et sera appelée *constante d'enchaînement* (Verkettung). Par raison de symétrie, on a conservé les densités de courant et de charge magnétiques $\mathbf{J}$ et β.

Le passage aux systèmes usuels d'unités est évident ([2]). Pour le système de Gauss, par exemple, on fera $\varsigma = c$ et $(4\pi) = 4\pi$. Pour le système de Giorgi (M. K. S. rationalisé) : $\varsigma = 1$ et $(4\pi) = 1$.

3. *Les « connexions »*. — Nous appellerons équations de liaisons matérielles, ou, plus brièvement, connexions, les relations par lesquelles il faut compléter le système (1), (2), (3), (4) pour obtenir une solution qu'on sait physiquement unique. Les connexions habituellement envisagées sont

(5) $\mathbf{D} = \varepsilon\mathbf{E}, \qquad \mathbf{B} = \mu\mathbf{H}, \qquad \mathbf{I} = \sigma\mathbf{E}.$

Lorsqu'on fait abstraction des connexions telles que (5), on dira des équations de Maxwell qu'elles seront « libres ». Elles comporteront alors une infinité de solutions et se décomposeront en deux paires (1), (2) et (3), (4) indépendantes l'une de l'autre et invariantes vis-à-vis des connexions pourvu que ς le soit également, ce qu'il est assez naturel de supposer.

4. *Interprétation des équations maxwelliennes libres*. — Étant donné l'indépendance des deux paires d'équations maxwelliennes libres, nous noterons les grandeurs homologues par les mêmes lettres affectées de l'indice e pour la première paire et m pour la seconde ([3]).

Il est alors essentiel de remarquer que les équations (1) et (3) aux rotationnels peuvent s'interpréter comme une simple conséquence des équations aux divergences (2) et (4) et des équations de conservation des charges

(6) $\mathrm{div}\mathbf{I}_a + \partial_t\rho_a = 0 \qquad (a = e, m).$

En effet, (2) ou (4) conduisent avec (6) à

(7) $\mathrm{div}[(4\pi)\mathbf{I}_a + \partial_t\mathbf{D}_a] = 0,$

([2]) G. Goudet, *Annales de Télécommunications*, 3, 1948, p. 74.

([3]) $\mathbf{H} = \mathbf{H}_e, \quad \mathbf{D} = \mathbf{D}_e, \quad \mathbf{I} = \mathbf{I}_e; \quad -\mathbf{E} = \mathbf{H}_m, \quad \mathbf{B} = \mathbf{D}_m, \quad \mathbf{J} = \mathbf{I}_m, \quad \ldots .$

qui s'intègre en

(8) $$(4\pi)\,\mathbf{I}_a + \partial_t\,\mathbf{D}_a = \mathbf{rot}\,\vec{\mathcal{H}}_a,$$

où $\vec{\mathcal{H}}_a$ est un vecteur arbitraire que nous appellerons un « avant-champ ». Il reste loisible de poser $\vec{\mathcal{H}}_e = c\mathbf{H}$ et $\vec{\mathcal{H}}_m = -\,c\mathbf{E}$.

5. *Les potentiels.* — Nous définirons les *potentiels de courants et de charges* A_a et V_a par des équations d'ondes telles que :

(9) $$\Box_a \mathbf{A}_a = (v_a^{-2}\,\partial_t^2 + \mathbf{rot}\,\mathbf{rot} - \mathbf{grad}\,\mathrm{div})\,\mathbf{A}_a = (4\pi)\,\mathbf{I}_a.$$

(10) $$\Box_a V_a = (v_a^{-2}\,\partial_t^2 - \mathrm{div}\,\mathbf{grad})\,V_a = (4\pi)\,\rho_a.$$

On en déduit des solutions des équations maxwelliennes libres :

(11) $$c\,\mathbf{H}_a = \vec{\mathcal{H}}_a = \mathbf{rot}\,\mathbf{A}_a - v_a^{-1}\,\partial_t\mathbf{F}_a - v_a\,\mathbf{grad}\,\Phi_a,$$

(12) $$v_a\mathbf{D}_a = \vec{\mathcal{D}}_a = -\,v_a^{-1}\,\partial_t\mathbf{A}_a - v_a\,\mathbf{grad}\,V_a - \mathbf{rot}\,\mathbf{F}_a,$$

où les éléments arbitraires sont la vitesse v_a (fixe) et les fonctions $\mathbf{F}_a$ et Φ_a que nous appellerons des potentiels *libres*.

La symétrie de (11) et (12) suggère que l'on rattache les potentiels libres à des courants et charges « libres » $\mathbf{I}_a^\star$ et $\rho_a^\star$ tels que

(13) $$-\,v_a\,\mathbf{rot}\,\mathbf{D}_a - \frac{c}{v_a}\,\partial_t\mathbf{H}_a = (4\pi)\,\mathbf{I}_a^\star,$$

(14) $$c\,\mathrm{div}\,\mathbf{H}_a = (4\pi)\,\rho_a^\star v_a.$$

suivant les relations

(15) $$\Box_a\mathbf{F}_a = (4\pi)\,\mathbf{I}_a^\star \qquad \text{et} \qquad \Box_a\Phi_a = (4\pi)\,\rho_a^\star.$$

On peut également définir les *potentiels de champs* $\vec{\theta}_a$ et les *potentiels d'inductions* $\vec{\pi}_a$ proches des potentiels de polarisation considérés par E. Durand (4) :

(16) $$\mathbf{A}_a = c\,\mathbf{rot}\,\vec{\theta}_a - \partial_t\vec{\pi}_a, \qquad V_a = \mathrm{div}\,\vec{\pi}_a,$$

(17) $$\mathbf{F}_a = -\,v_a\,\mathbf{rot}\,\vec{\pi}_a - \frac{c}{v_a}\,\partial_t\vec{\theta}_a, \qquad \Phi_a = \frac{c}{v_a}\,\mathrm{div}\,\vec{\theta}_a.$$

Ces potentiels sont reliés aux champs et aux inductions par

(18) $$\mathbf{H}_a = \Box_a\vec{\theta}_a \qquad \text{et} \qquad \mathbf{D}_a = \Box_a\vec{\pi}.$$

POLARIMÉTRIE HYPERFRÉQUENCE. — *Réalisation de l'analogue d'un biréfringent quart-d'onde pour une longueur d'onde de* 3,2 cm. Note (*) de MM. **Gaston Raoult**, **René Fanguin** et **Aimé Marcon**, transmise par M. Eugène Darmois.

Nous avons déjà présenté l'ensemble d'un banc de mesure sur 3,2 cm de

(4) *J. Phys. Rad.*, 16, 1955, p. 262.

(*) Séance du 1er juin 1955.

longueur d'onde équipé pour la polarimétrie sur guide circulaire [1]. Grâce à celui-ci, nous avons pu étudier systématiquement les analogues des lames cristallines et réaliser ainsi des lames quart-d'onde donnant toute satisfaction.

Rappelons (*fig.* 1) la forme des lignes du champ électrique dans le mode $H_{1.1.}$; un calcul numérique montre que pratiquement toute l'énergie est localisée dans une petite portion du guide au voisinage de son axe (partie hachurée).

Ceci conduit à deux types de lame quart-d'onde analogique : dans un premier type, deux plaques de cuivre (*fig.* 2*a*) sont placées dans un plan méridien. On conçoit que l'onde qui se propage avec son vecteur E perpendiculaire à ce plan n'est pratiquement pas perturbée, par contre l'onde perpendiculaire (le vecteur E dans ce plan méridien) a sa vitesse de phase diminuée. Expérimentalement on détermine la longueur à donner aux plaques pour obtenir un déphasage de $\pi/2$ à la sortie entre ces deux ondes. Il est cependant extrêmement difficile de réaliser matériellement le dispositif, la moindre dissymétrie ayant des effets imprévisibles.

Dans un deuxième type, on place dans un plan méridien, une lame de diélectrique (*fig.* 2*b*), l'onde ayant son champ électrique E perpendiculaire à la lame est très peu perturbée, celle qui a le champ E dans le plan de la lame possède une vitesse de phase divisée par $\sqrt{\varepsilon}$. Ici encore, les dissymétries mécaniques inévitables ont une importance telle qu'il ne nous a pas été possible de le réaliser.

Nous avons donc décidé d'utiliser les propriétés des guides rectangulaires, en donnant à une portion d'un tel guide une longueur et des dimensions telles que le déphasage soit de $\pi/2$ à la sortie.

Si les dimensions suivant les axes Ox et Oy (*fig.* 3) sont a et b les longueurs d'onde sont λ_x et λ_y données par

$$\frac{1}{\lambda_x^2} = \frac{1}{\lambda^2} - \frac{1}{(2a)^2},$$

$$\frac{1}{\lambda_y^2} = \frac{1}{\lambda^2} - \frac{1}{(2b)^2}.$$

Et nous devons écrire, si l est la longueur de la portion de guide envisagée

$$\frac{2\pi l}{\lambda_x} - \frac{2\pi l}{\lambda_y} = \frac{\pi}{2} \qquad \text{soit} \quad 4l(\lambda_x - \lambda_y) = \lambda_x \lambda_y.$$

Il est donc possible de choisir arbitrairement deux dimensions sur les trois : cependant il faut que a et b soient choisies de telle façon qu'il n'y ait pas

---

[1] *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 218.

coupure ce qui donne $2a > \lambda$ et $2b > \lambda$, il faut aussi qu'il n'y ait pas trop de discontinuité entre le guide circulaire et la portion de guide rectangulaire.

Nous avons adopté la solution de la transformation progressive, et pour avoir un meilleur usinage, nous avons fait un dépôt électrolytique autour d'un mandrin dont les dimensions extérieures étaient obtenues avec précision (*fig.* 3), le mandrin étant ensuite attaqué chimiquement pour le faire disparaître.

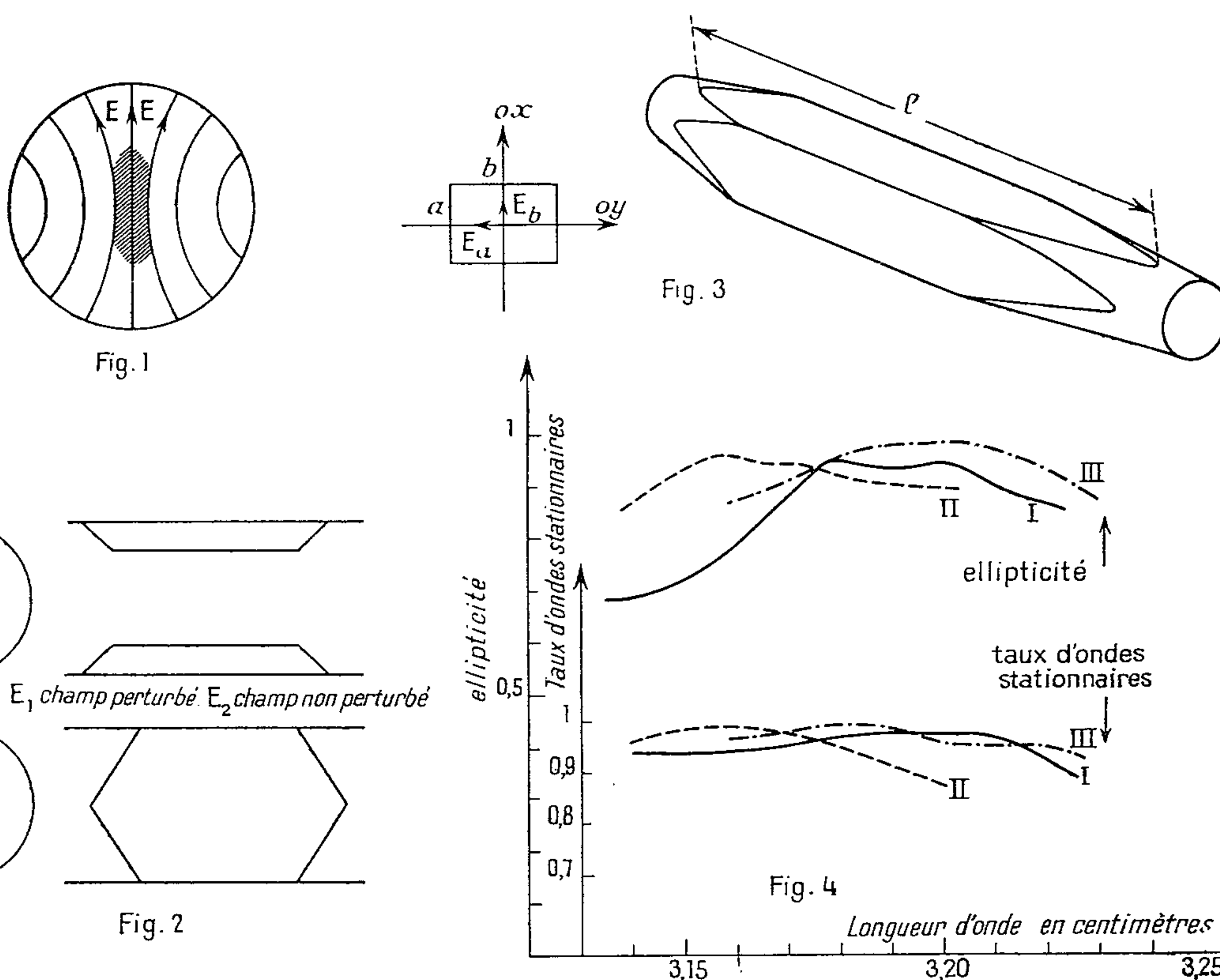


Fig. 1. — Mode H_{11} et répartition de l'énergie.

Fig. 2. — Mandrin pour le dépôt électrolytique.

Fig. 3. — Courbes de trois lames quart d'onde de longueur *l* différentes.

Les deux extrémités du guide rectangulaire sont taillées en tronc de cône : il est remarquable que la longueur *l* correspond à la partie rectangulaire, ce qui montre bien que l'énergie est très localisée dans l'axe du guide.

Nous avons fait une série de telles lames quart-d'onde dont nous reproduisons les courbes sur la figure 4. On a porté en abscisse les longueurs d'onde en ordonnée l'ellipticité de l'onde, incidente suivant la bissectrice des axes Ox, Oy. Pour un quart-d'onde parfait cette ellipticité doit être de 1.

Nous remarquons que sur l'un de ces quart-d'onde, un phénomène de résonance applatit la courbe, ce qui fait qu'il est quart-d'onde pour une

gamme de fréquence beaucoup plus large. Ce phénomène est étudié systématiquement.

Sur la figure, nous avons aussi reporté le taux d'ondes stationnaires que la lame quart-d'onde introduit sur le banc de polarimétrie, on voit qu'il y a très peu d'énergie réfléchie, ceci étant dû aux terminaisons en tronc de cône, qui réalisent graduellement l'adaptation d'impédance entre le guide circulaire et le guide rectangulaire.

RADIOÉLECTRICITÉ. — *Vitesse de phase et impédance shunt d'un guide d'onde à hélice pour accélérateur linéaire à protons (zone d'énergie voisine de* 50 MeV). Note (*) de M. **Albert Septier**, présentée par M. Louis de Broglie.

Complétant les résultats obtenus précédemment sur un guide convenant pour une énergie voisine de 5 MeV (1), (2), nous présentons ici l'étude d'une deuxième section utilisable au voisinage de 50 MeV, qui nous a permis d'augmenter sensiblement l'impédance shunt du guide.

Les méthodes de mesures ont été décrites précédemment. La deuxième cavité a les caractéristiques suivantes : longueur du blindage : 810 mm; rayon $b = 75$ mm ; rayon de l'hélice, $a = 15$ mm ; pas, $s = 18$ mm ; diamètre du fil, $d = 4$ mm; le rapport b/a a été pris égal à 5 pour accroître l'impédance shunt au maximum. Nous avons monté une seule hélice, ou deux hélices identiques *en parallèle* (afin d'accroître d/s).

Vitesse de phase. — Pour une hélice, les valeurs expérimentales de v/c sont inférieures (6 %) aux valeurs théoriques; avec deux hélices on retrouve ces dernières, le rapport d/s étant maintenant voisin de 0,5. L'introduction de supports radiaux de Plexiglas ($\varepsilon = 2,63$) tels que le coefficient de remplissage α soit de 0,2 abaisse v/c de 10 à 12 % ($v/c = 0,275$ à 200 MHz, et 0,245 à 400 MHz au lieu de 0,315 et 0,282).

Impédance shunt. — Si l'on déplace sur l'axe de la cavité une bille de Plexiglas, la variation maximum Δf_0 de la fréquence de résonance f_0 permet, si l'on connaît le facteur de surtension Q, le volume et la constante diélectrique de la bille, de déterminer l'impédance shunt Z_s du guide correspondant à la cavité résonante (2). Nous avons déterminé f_0, Q et Δf_0 dans les cas suivants :

— une puis deux hélices dans le blindage, sans supports;

— une puis deux hélices dans le blindage, avec les supports radiaux de Plexiglas ($\alpha = 0,2$).

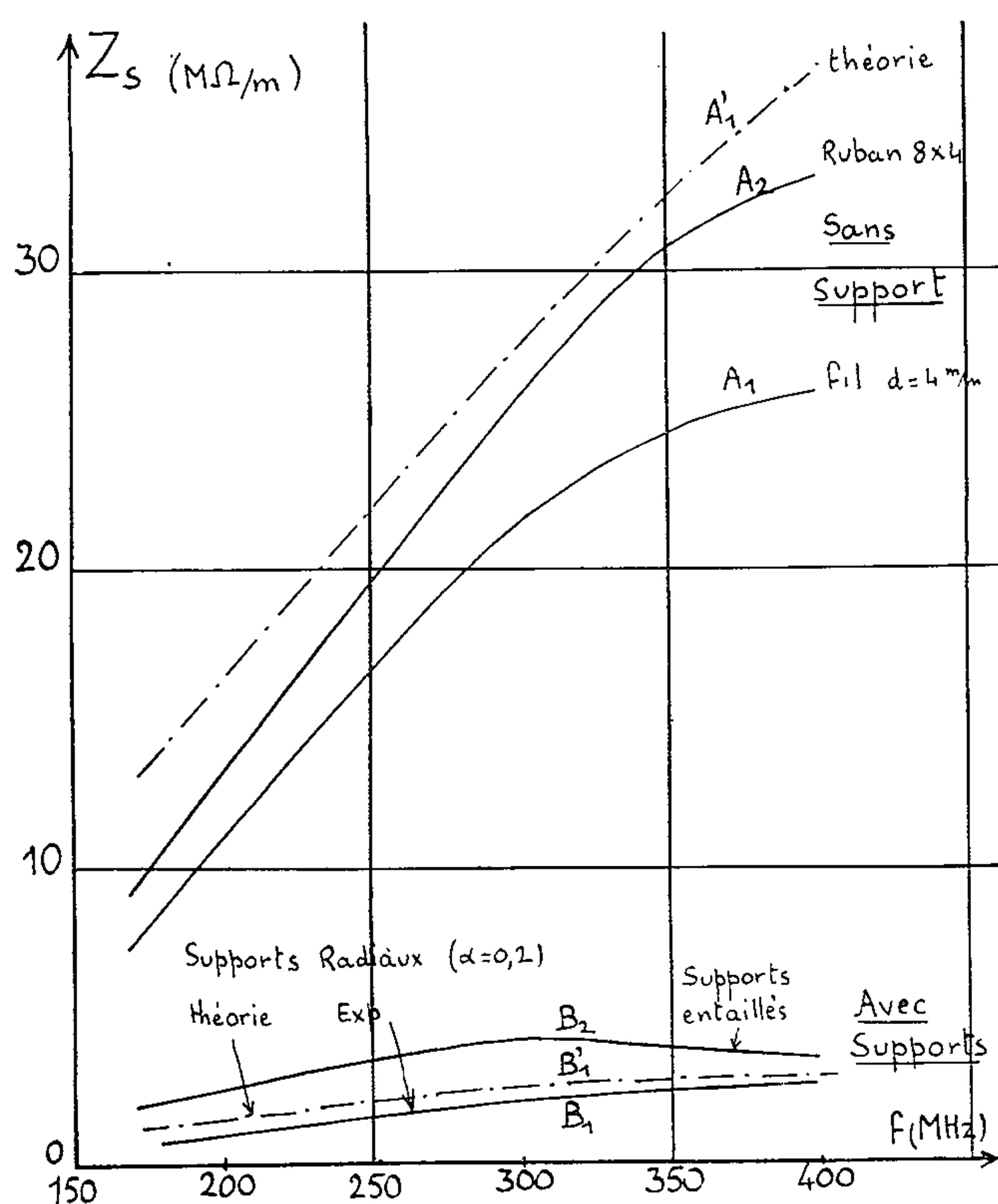
Pour une ou deux hélices nous n'avons pu mettre en évidence aucune différence (voir *figure* : courbe A_1), bien que la théorie prévoie une variation : dans

(*) Séance du 20 juin 1955.

(1) A. Septier, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1367.

(2) A. Septier, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1476.

le premier cas, l'introduction de la deuxième hélice accroît le rapport d/s et devrait faire gagner un facteur 1,4. Z_s varie de 11 à 26 MΩ/m, et dans le second cas de 1 à 2,5 MΩ/m, pour $200 < f_0 < 400$ MHz. La courbe expérimentale est ici très proche de la courbe théorique B'_1, ce qui laisse prévoir pour des supports de quartz transparent ($\varepsilon = 4$, $\mathrm{tg}\,\delta = 2.10^{-4}$, au lieu de $\varepsilon = 2,63$, $\mathrm{tg}\,\delta = 8,35.10^{-3}$) une impédance shunt environ six fois plus forte : 12 MΩ/m à 300 MHz.



Amélioration de Z_s. — Cette valeur étant encore très faible devant celle du modèle d'accélérateur à tubes de glissement (Z_s moyen = 30 MΩ/m) nous avons tenté de l'améliorer par divers procédés :

1. Employer la même forme de supports mais en supprimant le plus possible de diélectrique dans la zone voisine du fil ([3]), où le champ électrique est très intense, tout en gardant à l'ensemble une rigidité mécanique suffisante. Nous avons entaillé profondément les quatre supports précédents, de façon que chaque fil ne soit plus soutenu que tous les 3/4 de tour; chaque entaille a 18 mm de largeur et 18 mm de profondeur. On note un relèvement très net des valeurs de Q et de f_0 : *l'impédance shunt Z_s est multipliée par un facteur* 2 (courbe B_2). On arrive ainsi à $Z_s = 4$ MΩ/m pour $f_0 = 300$ MHz.

([3]) K. Johnsen, C. E. R. N.-PS/KJ, 27, août 1954, p. 14.

2. Employer une forme très différente de supports : trois tiges cylindriques ($\varnothing = 20$ mm) disposées à 120° parallèlement à l'axe et enserrant l'hélice, maintenues en place dans la cavité par des disques minces distants de 40 cm. La rigidité est suffisante, et l'hélice peut être mise en position par des encoches creusées dans les tiges. (On peut envisager également des tiges creuses). La quantité globale de diélectrique est trois fois plus faible que dans le cas précédent. Effectivement Q est encore amélioré : 480 au lieu de 400 ; les variations Δf_0 étant du même ordre que précédemment, Z_s est maintenant voisine de 5 MΩ/m.

3. Accroître le rapport d/s avec *une seule hélice*, en se plaçant dans la zone $(d/s) \neq 0{,}5$ où les pertes sont minimum ([4]). Nous avons essayé, sans support, une hélice unique, constituée par un ruban de section rectangulaire de 8×4 mm ($d/s = 0{,}46$). Les valeurs expérimentales de Z_s (courbe A_2) sont alors *très proches* des valeurs théoriques de la courbe A'_1. On peut donc encore espérer obtenir une amélioration sensible en montant cette hélice avec les supports précédents et parvenir ainsi à $Z_s = 5$ MΩ/m avec du Plexiglas, soit $Z_s = 30$ MΩ/m avec du quartz.

Il semble donc que la construction d'un accélérateur à hélice puisse être envisagée dans un domaine d'énergies allant jusqu'à 50 MeV, la puissance H. F. nécessaire étant du même ordre que celle du modèle classique à tubes et le coût de la construction beaucoup moindre.

OPTIQUE. — *Étude du facteur de réflexion de lames minces de cryolithe au voisinage de l'incidence brewstérienne sur la surface de séparation air-lame.* Note (*) de M. **Paul Bousquet**, présentée par M. Jean Cabannes.

1. *Théorie.* — Soit une lame mince transparente, d'indice n_1 et d'épaisseur d_1, déposée sur une surface de verre ou de quartz et plongée dans l'air. Faisons tomber sur la lame, côté air, sous une incidence i_0, un faisceau lumineux parallèle, monochromatique, polarisé rectilignement, parallèlement ou perpendiculairement au plan d'incidence. On sait que, dans ces conditions, lorsque la longueur d'onde de la lumière incidente varie, le facteur de réflexion R_L de la lame subit des variations d'allure sinusoïdale.

Lorsque l'indice n_1 de la lame est inférieur à celui du support, et dans le cas où la vibration lumineuse est parallèle au plan d'incidence, le facteur de réflexion R_L est minimum pour les longueurs d'onde telles que

$$\delta = 2 n_1 d_1 \cos i_1 = (2k+1)\frac{\lambda}{2}$$

(i_1 désignant l'angle d'incidence dans la lame) et maximum pour les longueurs

([4]) K. Johnsen, *Chr. Michelsens Institutt* (*Bergen*), *Beretn.*, **16**, n° 3, 1954, p. 47.

(*) Séance du 20 juin 1955.

d'onde telles que $\delta = k\lambda$, ceci tant que l'angle d'incidence i_0 est inférieur à l'angle de Brewster i_B à la surface air-lame.

Lorsque l'angle i_0 est égal à i_B, il n'y a plus d'interférences dans la lame puisque le coefficient de Fresnel est nul à une interface et l'on voit facilement que le facteur de réflexion R_L de la lame doit être égal au facteur de réflexion du support nu [1]. Enfin, pour des angles i_0 supérieurs à i_B, le coefficient de Fresnel air-lame ayant changé de signe, le facteur de réflexion R_L est maximum lorsque $\delta = (2k+1)(\lambda/2)$ et minimum lorsque $\delta = k\lambda$.

Les maxima de R_L lorsque $i_0 < i_B$ et les minima lorsque $i_0 > i_B$ doivent être égaux au facteur de réflexion du support nu.

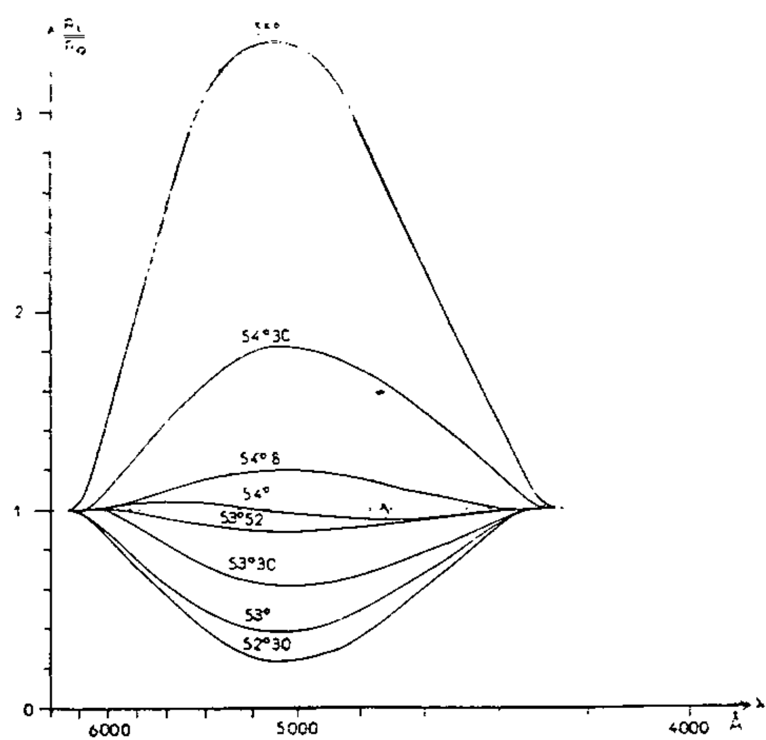


Fig. 1.

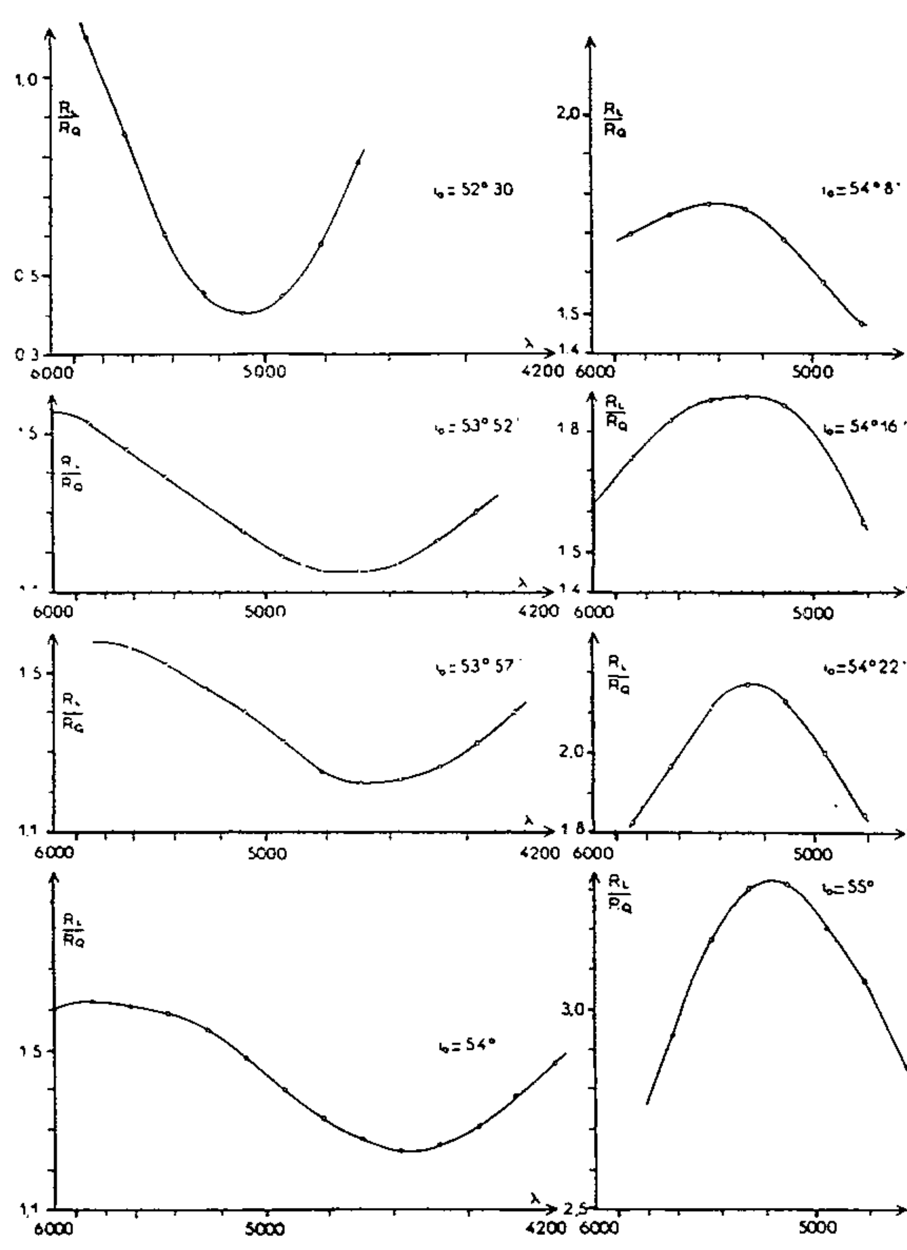


Fig. 2.

Pour résumer ces résultats, nous avons représenté les variations du rapport R_L/R_Q du facteur de réflexion de la lame à celui du support, en fonction de la longueur d'onde, pour divers angles d'incidence voisins de i_B. Les calculs ont été effectués pour une lame d'indice 1,375 ($i_B = 54°$) d'épaisseur $d_1 = 5\,700$ Å, déposée sur quartz, au voisinage de 5 000 Å (*fig.* 1).

Si l'on tient compte de la variation de l'indice n_1 de la lame avec la longueur d'onde, le rapport R_L/R_Q n'est pas rigoureusement constant et égal à 1

(1) F. Abelès, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 553.

pour $i_0 = 54°$; mais les écarts, dans le domaine de longueurs d'onde utilisé, n'atteignent que quelques centièmes, si on les calcule avec une dispersion certainement plus grande que celle présentée par les lames minces de faible indice.

On peut dire que les oscillations de R_L/R_Q s'effacent sur place à mesure que i_0 croît jusqu'à i_B et s'inversent ensuite pour $i_0 > i_B$.

2. *Résultats expérimentaux.* — Ils sont représentés par la figure 2 pour une lame de cryolithe déposée par vaporisation thermique sur du quartz; d'autres lames de cryolithe déposées sur quartz ou sur verre ont donné des résultats analogues. Le passage par l'incidence brewsterienne ne se fait pas comme l'indique la théorie précédente : les oscillations de R_L/R_Q au lieu de s'effacer sur place pour s'inverser, restent toujours très marquées et *le passage d'un minimum à un maximum, pour une longueur d'onde donnée, se fait par déplacement progressif de toute la courbe vers les courtes longueurs d'onde.* D'autre part, le rapport a toujours une valeur fortement supérieure à 1 pour les valeurs de i_0 pour lesquelles se produit ce déplacement.

Il semble donc que le coefficient de Fresnel à la surface air-lame ne s'annule pour aucune valeur de i_0, tandis que le changement de phase de π correspondant, au lieu d'être une discontinuité, se produit progressivement.

Ceci pourrait peut-être amener à penser que la surface de séparation air-lame n'est pas une simple surface de séparation de deux milieux d'indices différents, comme on le suppose toujours dans les calculs, mais présenterait en pratique toujours, pour les lames que nous avons étudiées, une couche de passage plus ou moins complexe.

Toujours est-il que les résultats expérimentaux que nous venons de signaler permettent d'affirmer que, pour ces lames, il n'est pas possible d'utiliser l'incidence brewsterienne sur l'interface air-lame pour mesurer l'indice de la lame comme certains auteurs ont proposé de le faire.

EFFET RAMAN. — *Spectre de Raman du bromure de sodium dihydraté* $BrNa, 2H_2O$.

Note de M[me] **Annette Weil-Marchand**, transmise par M. Jean Cabannes.

L'étude du spectre Raman des bandes de l'eau de cristallisation permet de faire une hypothèse sur l'orientation des molécules d'eau.

Le bromure de sodium dihydraté appartient au groupe $C_{2h}^5 - p2_1/a$ (1). Les paramètres de la maille élémentaire, qui contient quatre molécules, sont : $a = 6{,}59$ Å; $b = 10{,}20$ Å; $c = 6{,}51$ Å avec $\beta = 112°{,}5'$. Chaque ion ou molécule est en position générale, de sorte qu'il existe une famille d'ions Na, une famille

(1) F. A. Wooster, *Nature*, 130, 1932, p. 698.

d'ions Br et deux familles de molécules d'eau. L'arrangement des atomes dans la maille n'est pas connu.

Le spectre Raman d'un monocristal, taillé en parallélépipède rectangle OXYZ où OY est l'axe binaire, a été étudié en lumière naturelle et polarisée. Le tableau suivant donne les fréquences en cm^{-1} des raies observées et le type de symétrie d'après Placzek :

48	61,5	63	83	92	103	119	145,5	147	163
B_g	A_g	B_g	$A_g + B_g$	B_g	A_g	B_g	B_g	A_g	B_g
174	224	249	384	439,5	452	463	569,5	625	
$A_g + B_g$	A_g	A_g	A_g	B_g	B_g	A_g	A_g	B_g	
663	1637	1645	1647	1654	3418	3423	3449	3547	
A_g	A_g	B_g	A_g	B_g	B_g	A_g	$A_g + B_g$	A_g	

Nous bornerons notre exposé à l'étude des molécules d'eau.

Par couplage entre les quatre molécules de la maille, chacune des vibrations fondamentales d'une molécule d'eau ν_1, ν_2 et ν_3 devrait donner lieu à une raie de type A_g et une raie du type B_g, soit au total trois raies de type A_g et trois raies de type B_g. Comme nous trouvons cinq raies de type A_g et quatre raies de type B_g cela nous confirme qu'il y a bien deux familles de molécules d'eau. Les deux doublets de fréquences 1637 cm^{-1} (A_g)-1645 cm^{-1} (B_g) et 1647 cm^{-1} (A_g)-1654 cm^{-1} (B_g) peuvent être attribués à la vibration de déformation ν_2 de l'eau et les cinq raies trouvées vers 3400 cm^{-1} aux vibrations de valence symétrique ν_1 et antisymétrique ν_3 de l'eau.

Par une méthode analogue à celle employée par A. Galy (²) pour le chlorure de baryum dihydraté, nous avons essayé de déterminer l'orientation des molécules d'eau. Bien que ces molécules n'aient en principe aucun élément de symétrie, admettons qu'elles gardent les éléments de symétrie qu'elles possèdent à l'état de vapeur. On peut exprimer les coefficients des tenseurs de polarisabilité dérivés ε^2_{XX}, ε^2_{YY}, ε^2_{ZZ}, ... des raies observées en fonction des coefficients ε_{uu}, ε_{vv}, ε_{ww} et ε_{uv} de la molécule d'eau : Ou est la bissectrice intérieure de $\widehat{HOH}$, Ov la bissectrice extérieure et Ow complète avec ces dernières un trièdre trirectangle direct.

La raie de plus haute fréquence étant la raie 3547 cm^{-1} de type A_g, nous l'avons attribuée à la vibration antisymétrique ν_3 de la molécule d'eau. Cette attribution conduit à placer la première famille de molécules d'eau de telle sorte que Ow est dirigé suivant OY, Ou et Ov se déduisent de OX et OZ par une rotation de α. Quand on prend $\alpha = 60°$ et $\varepsilon_{uu} = 0,30$, $\varepsilon_{vv} = 0,75$, $\varepsilon_{ww} = 0,19$ et $\varepsilon_{uv} = 0,28$ (³), ce qui correspond à une molécule d'eau dont

(²) *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 1504.

(³) J. P. Chapelle et A. Galy, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1653.

l'angle $\widehat{HOH}$ est de 130° environ, le doublet de fréquence 3 449 cm⁻¹ fournit les résultats suivants :

	Calcul.	Expérience. 3 449 cm^{-1} (A_g)
$\nu_1 A_g$...	$\varepsilon^2_{XX} = 1,70$	$\varepsilon^2_{XX} = f$
	$\varepsilon^2_{YY} = 0,36$	$\varepsilon^2_{YY} =$ tf ou 0
	$\varepsilon^2_{ZZ} = 4,05$	$\varepsilon^2_{ZZ} = F$
	$\varepsilon^2_{ZX} = 0,38$	$\varepsilon^2_{ZX} = 0$
		3 547 cm^{-1} (A_g)
$\nu_3 A_g$...	$\varepsilon^2_{XX} = 0,752$	$\varepsilon^2_{XX} = m$
	$\varepsilon^2_{YY} = 0$	$\varepsilon^2_{YY} = 0$
	$\varepsilon^2_{ZZ} = 0,752$	$\varepsilon^2_{ZZ} = F$
	$\varepsilon^2_{ZX} = 0,50$	$\varepsilon^2_{ZX} = f$

	Calcul.	Expérience. 3 449 cm^{-1} (B_g)
$\nu_1 B_g$...	$\varepsilon^2_{XY} = 0$	$\varepsilon^2_{XY} = 0$
	$\varepsilon^2_{ZY} = 0$	$\varepsilon^2_{ZY} = f$
$\nu_3 B_g$...	$\varepsilon^2_{XY} = 0$	Pas de raie B_g associée à 3 547 cm^{-1}
	$\varepsilon^2_{ZY} = 0$	

tf, très faible; f, faible; m, moyenne; F, forte.

Les raies 3 449 et 3.547 cm⁻¹ correspondant à la première famille de molécules d'eau, les raies 3 418 et 3 423 cm⁻¹ doivent correspondre à la deuxième famille. L'absence de raie de type A_g dérivée de ν_3 conduit à placer la deuxième famille de molécules d'eau de telle sorte que Ou est dirigé suivant OY, Ov et Ow se déduisant de OX et OZ par une rotation de β. Si l'on veut attribuer la raie 3 423 cm⁻¹ (A_g) à ν_1, cette raie étant caractérisée par une polarisation telle que $\varepsilon^2_{XX} \simeq \varepsilon^2_{YY} \simeq \varepsilon^2_{ZZ} \simeq F$ et $\varepsilon^2_{ZX} = f$, on est amené à prendre $\beta = 45°$ et les valeurs suivantes : $\varepsilon_{uu} = 0,41$; $\varepsilon_{vv} = 0,64$; $\varepsilon_{ww} = 0,19$ et $\varepsilon_{uv} = 0,31$. L'angle $\widehat{HOH}$ est alors de 110°. Les résultats sont exposés dans le tableau ci-dessous :

	Calcul.	Expérience. 3 423 cm^{-1} (A_g)
$\nu_1 A_g$...	$\varepsilon^2_{XX} = 1,72$	$\varepsilon^2_{XX} = F$
	$\varepsilon^2_{YY} = 1,68$	$\varepsilon^2_{YY} = F$
	$\varepsilon^2_{ZZ} = 1,72$	$\varepsilon^2_{ZZ} = F$
	$\varepsilon^2_{ZX} = 0,5$	$\varepsilon^2_{ZX} = f$
$\nu_3 A_g$...	Tous les coefficients nuls par hypothèse	Absente

	Calcul.	Expérience. 3 418 cm^{-1} (B_g)
$\nu_1 B_g$...	$\varepsilon^2_{XY} = 0$	$\varepsilon^2_{XY} = f$
	$\varepsilon^2_{ZY} = 0$	$\varepsilon^2_{ZY} = f$
$\nu_3 B_g$...	$\varepsilon^2_{XY} = 0,5$	Absente
	$\varepsilon^2_{ZY} = 0,5$	

On aurait pu attribuer la raie 3 418 cm⁻¹ à ν_3, mais sa fréquence est trop proche de 3 423 cm⁻¹ pour que cette raie puisse provenir d'une autre vibration que ν_1.

PHYSIQUE CRISTALLINE. — *Étude de la diffusion Rayleigh par des monocristaux de chlorure de sodium.* Note de Mlle **Lucienne Taurel** et M. **Jean Chapelle**, transmise par M. Jean Cabannes.

Une étude précédente [1] de la diffusion de la lumière par divers échantillons de NaCl synthétiques et naturels a montré que les résultats obtenus dépendaient de l'échantillon. Nous avons pu constater par ultramicroscopie que ces cristaux possèdent une structure réelle due à des lignes de dislocations et qu'elles sont la cause des phénomènes observés.

Ultérieurement, nous avons disposé de deux cristaux, l'un naturel, l'autre synthétique, qui, par ultramicroscopie, ne manifestent aucun défaut. Les résultats de l'étude de la diffusion Rayleigh par ces deux cristaux sont les suivants [les notations sont indiquées en [2]] :

A. — *Cristal de* NaCl *naturel.*

	II.	I*i*.	*i*I.	*ii*.
Flux diffusé à 20° C	7,45	0,76	0,85	1,2
Flux diffusé à la température absolue T	0,0254 T	0,0027 T	0,0029 T	0,0041 T

Dans ce tableau et le suivant, les résultats sont ajustés de manière à ce que, lorsque l'on substitue au chlorure de sodium un volume identique de benzène, le flux lumineux total diffusé en lumière naturelle par le benzène soit égal à 100 à 20° C.

On constate que le faisceau diffusé est environ 17 fois plus intense que la théorie [3] le prévoit.

Par opposition avec les premiers cristaux observés, qui fournissaient un flux indépendant de la température, on obtient ici pour les quatre composantes observées une variation d'intensité proportionnelle à la température absolue entre 20 et 130° C.

B. — *Cristal de* NaCl *synthétique.*

	II.	I*i*.	*i*I.	*ii*.
Flux diffusé à 20° C	$0,43 \pm 0,05$	$1,1.10^{-2}$	$1,3.10^{-2}$	$2,4.10^{-2}$
Flux diffusé à la température absolue T	0,0015 T	non mesurable		
Flux théoriques à 20° C avec $R_B = 28.10^{-6}$	0,47	$0,28.10^{-2}$	$0,28.10^{-2}$	$0,18.10^{-2}$

En raison de la fragilité de sa surface, ce cristal n'a été étudié qu'entre 20 et 60°.

(1) Mlle L. Taurel et G. Champier, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1549.
(2) Mlle L. Taurel et J. Chapelle, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1510.
(3) J. Barriol, J. Chapelle et Mlle Taurel, *J. Chim. Phys.*, 51, 1954, p. 1954.

Le flux diffusé correspondant à la composante (II) varie linéairement en fonction de la température; ceux qui sont relatifs aux autres composantes sont trop faibles pour qu'une variation soit décelable. Les résultats auxquels on aboutit sont bien de l'ordre de grandeur de ceux que la théorie laisse prévoir (3).

En suivant un processus identique à celui qui est indiqué en (4), nous avons utilisé la composante (II) pour déterminer le facteur de Rayleigh du benzène R_B. Nous obtenons, pour $\lambda = 4\,358$ Å et 20° C, $R_B = 31,3 \pm 3,7$.

Ces résultats sont en accord avec la valeur $R_B = 25,8 \pm 2,5$ obtenue dans le cas du quartz (4).

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Les fréquences fondamentales de l'ion* NH_4^+ *dans le fluorure d'ammonium cristallisé.* Note (*) de M. **Jean-Paul Mathieu**, présentée par M. Jean Cabannes.

L'étude des spectres Raman et infrarouge de monocristaux de fluorure d'ammonium conduit à modifier l'attribution proposée pour les fréquences fondamentales de NH_4^+.

Le spectre de diffusion du fluorure d'ammonium NH_4F en poudre a été étudié par Anantakrishnan (1); le spectre d'absorption par Reinkober (2), puis par Bovey (3). Ce dernier auteur, qui a également étudié le spectre de réflexion, a proposé un classement des fréquences fondamentales.

Nous avons repris ces études, à la température ordinaire, sur des plaques monocristallines perpendiculaires à l'axe sénaire. La lumière excitatrice du spectre de diffusion éclairait le cristal suivant cet axe, et l'on observait la lumière diffusée dans une direction perpendiculaire. Les lames les plus minces, épaisses de 0,03 mm environ, étaient encore trop absorbantes dans l'infrarouge. Seul le spectre de réflexion a pu être étudié, au moyen d'un spectromètre de Perkin-Elmer à double faisceau, mis à notre disposition par M. J. Lecomte.

Trois types de vibrations A, E^-, E^+ (notation de Placzek) sont actifs en diffusion et se distinguaient, dans nos expériences, par la valeur du facteur de dépolarisation des raies Raman. En absorption ou en réflexion sont actives les vibrations de type A (avec un moment électrique parallèle à l'axe sénaire $M_{\parallel}$) et de type E^- (avec un moment perpendiculaire à l'axe $M_{\perp}$) : les bandes du second type devaient en principe seules se manifester dans nos expériences.

(4) J. Chapelle et Mlle L. Taurel, *J. Chim. Phys.*, 52, 1955, p. 307.

(*) Séance du 20 juin 1955.

(1) *Proc. Ind. Acad. Sc.*, 5, 1937, p. 76.

(2) *Z. Physik*, 5, 1921, p. 192.

(3) *J. Opt. Soc. Amer.*, 41, 1951, p. 836.

Les nombres suivants donnent les nombres d'ondes, en cm^{-1}, des maximums de diffusion et de réflexion observés, ainsi que l'appréciation de leurs intensités (F, forte; f, faible; e, étroite; d, diffuse) :

ν diffusion...	–	–	2 845 (F, e)	2 860 à 2 960 (d)		3 040 à 3 140 (d)
ν réflexion...	1 495 (F)	2 005 (f)	–	2 830 (F)	2 880 (F)	3 110 (f)
Type........	E^-	E^-	A	E^-		A

Ces nombres diffèrent de ceux d'Anantakrishnan par la présence de la raie à 2 845 cm^{-1} au bord de la bande de plus haute fréquence, dont elle se distingue par sa polarisation. Le résultat de nos mesures de réflexion s'écarte de celui de Bovey en ce que le maximum à 2 000 cm^{-1}, beaucoup plus faible que celui de 1 495 dans nos spectres, paraît plus fort dans les siens.

Les données précédentes nous conduisent à proposer pour les vibrations fondamentales de NH_4^+ un classement différent de celui de Bovey. Dans le cristal de fluorure d'ammonium, la symétrie de l'ion NH_4^+ n'est plus que C_3 ou C_{3v}; les quatre vibrations fondamentales du tétraèdre régulier ν_1, ν_2, ν_3 et ν_4 (notation de Herzberg) doivent donner des vibrations actives ayant les types suivants :

$$\nu_1 \to A, \qquad \nu_2 \to E^+ + E^-, \qquad \nu_3 \text{ et } \nu_4 \to A + E^+ + E^-.$$

Toutes les vibrations du tétraèdre régulier sont actives en diffusion; ν_3 et ν_4 seules sont actives en absorption. On doit donc s'attendre à ce que les vibrations A et E^- du cristal dérivées de ν_1 et de ν_2 et qui ne doivent leur activité qu'à une perturbation, soient peu actives en absorption. La faiblesse du maximum de réflexion à 2 005 cm^{-1} et l'intensité du maximum à 1 495 cm^{-1} confirment leur attribution ([3]) à ν_2 et à ν_4 respectivement. A la vibration ν_1, nous attribuons la raie Raman à 2 845 cm^{-1}, qui ne se trouve pas dans le spectre de réflexion. La polarisation de la bande Raman à 2 860-2 960 cm^{-1} indique qu'elle est due à une vibration E^- qui, ayant un fort facteur de réflexion à 2 830-2 890 cm^{-1}, doit correspondre à la composante de ν_3. La bande de diffusion à 3 040-3 140 cm^{-1}, essentiellement de type A, est une autre composante de ν_3. Le faible maximum de réflexion à 3 110 cm^{-1} lui correspond. S'il apparaît, c'est sans doute parce que le faisceau utilisé était convergent et avait une incidence moyenne de 10° environ. Cette fréquence correspond, en effet, à la bande d'absorption la plus intense de tout le spectre ([3]) et c'est une raison pour l'attribuer à une vibration déjà active dans le tétraèdre non déformé.

De plus, la fréquence 2 845 cm^{-1} que nous proposons pour ν_1 suit la décroissance constatée dans la série des halogénures d'ammonium ([4]) : NH_4I, 3 075; NH_4Br, 3 055; NH_4Cl, 3 045. L'abaissement de fréquence considérable en

([4]) L. Couture et J. P. Mathieu, *J. Chim. Phys.*, 49, 1952, p. 226.

passant du chlorure au fluorure est dû, comme dans les cas analogues ([5]), à la faible distance N-F (2,66 Å) qui s'accompagne de la formation de liaisons par hydrogène.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur les mouvements collectifs de rotation des noyaux*. I. Note (*) de M. **Roger Nataf**, présentée par M. Louis de Broglie.

A. Bohr et B. R. Mottelson ([1]) ont prévu les niveaux de rotation en traitant le noyau comme une « goutte liquide ». Ce modèle hydrodynamique n'exclut pas le modèle en couches. Pour déduire cet hamiltonien composite de celui du système de nucléons, A. Bohr ([2]) a proposé une transformation de coordonnées. Nous trouvons qu'elle ne conduit pas au résultat cherché.

Le traitement proposé par A. Bohr est analogue à celui qui permet de séparer le mouvement du centre de gravité d'un système isolé. Si $\vec{x}_1, \ldots, \vec{x}_k, \ldots, \vec{x}_A$ sont les coordonnées d'espace des A particules du système, $\vec{x}_k$ ayant pour composantes $x_{k\mu}$, ou x_k, y_k, z_k,

$$\vec{X} = \frac{1}{M}\sum_{k=1}^{A} m_k \vec{x}_k, \tag{1}$$

avec $M = \Sigma m_k$ correspond à ce centre de masse C. Les coordonnées relatives à C sont les

$$\vec{\xi}_i = \vec{x}_i - \vec{X}, \tag{2}$$

telles que

$$\sum_1^A m_i \vec{\xi}_i = 0. \tag{3}$$

On peut alors :

a. Prendre pour nouvelles coordonnées les $\vec{\xi}_1, \ldots, \vec{\xi}_{A-1}$ [$\vec{\xi}_A$ en résulte par (3)] et $\vec{X}$. A l'aide des expressions (1) et (2) en fonction des $\vec{x}_k$, on calcule alors les $\nabla_k^2 \Psi$ en fonction des dérivées par rapport aux $\xi_{i\mu}$, X_μ et les porte dans l'équation de Schrödinger pour Ψ obtenant une équation qui conduit bien à la séparation. Ce procédé dissymétrique n'est pas compatible avec l'indiscernabilité de particules élémentaires identiques lorsqu'elles constituent le système (impossibilité d'antisymétriser Ψ complètement dans le cas de fermions). On évite cette difficulté en gardant $\vec{\xi}_A$, jusqu'au calcul final d'éléments de matrice,

---

([5]) M. Magat, *J. Chim. Phys.*, 52, 1955, p. 272.

(*) Séance du 20 juin 1955.

([1]) *Dan. Mat. Fys. Medd.*, 27, n° 16, 1953.

([2]) *Thèse* [*États de rotation des noyaux atomiques* (Appendice)], Copenhague, 1954.

c'est-à-dire en introduisant $\Phi(\vec{X}, \vec{\xi}_1, \ldots, \vec{\xi}_A)$ dépendant de trois variables surabondantes et en la remplaçant par $\delta(\Sigma m_k \vec{\xi}_k)$. Φ dans les intégrations finales.

b. Suivant une méthode due à M. Destouches [*cf.* ([3])], on peut aussi définir Φ en dehors de la variété (3). Alors, elle pourrait être une fonction quelconque parmi les $F(\vec{X}, \vec{\xi}_k, \gamma_\mu \Sigma m_i \xi_{i\mu})$ dépendant de trois constantes γ_μ arbitraires, et l'on élimine cet arbitraire par les trois conditions supplémentaires :

$$\sum_{k=1}^{A} \frac{\partial \Phi}{\partial \xi_{k\mu}} = 0 \tag{4}$$

au lieu des $(\Sigma m_k \vec{\xi}_k)\Phi = 0$ de (*a*) modifiée.

On pourra toujours considérer des rotations d'ensemble d'un système en prenant un trièdre de référence $Ox'y'z'$ qui lui est lié d'une certaine manière. A. Bohr ([2]) le choisit tel que :

$$\sum_{p=1}^{A} x'_p y'_p = 0, \qquad \ldots, \tag{5}$$

par permutation circulaire (trièdre lié aux axes d'inertie du système : tous les $m_p = m$ pour les nucléons). Si θ_1, θ_2, θ_3 sont les angles d'Euler définissant la position de $Ox'y'z'$ par rapport au trièdre « fixe » $Oxyz$, les coordonnées intrinsèques $x'_{p\nu}$ sont définies à partir des $x_{p\mu}$ par cette rotation :

$$u'_{p\nu} = u_{p\mu} D^1_{\mu\nu}(\theta_i) \tag{6}$$

avec les combinaisons $u_{-1} = (x - iy)/\sqrt{2}$, $u_0 = z$, $u_1 = -(x + iy)/\sqrt{2}$ et les matrices $D(\theta_i)$ de Wigner. Les relations (5) définissent alors les $\theta_i(x_{p\mu})$. Avec les

$$a_\mu \equiv c \sum_{p=1}^{A} r'^2_p Y_{2\mu}(\omega'_p) \qquad \text{et} \qquad \alpha_\mu \equiv c \sum_{1}^{A} r^2_p Y_{2\mu}(\omega_p) \qquad \text{(Constante arbitraire)},$$

elles s'écrivent

$$a_1 = a_{-1} = 0, \qquad a_2 = a_{-2}$$

ou $(r'_p = r_p)$:

$$\begin{cases} \alpha_\mu D^2_{\mu\mu'}(\theta_i) = 0 \quad \text{pour} \quad \mu' = -1, +1, \\ \alpha_\mu [D^2_{\mu 2}(\theta_i) - D^2_{\mu,-2}(\theta_i)] = 0. \end{cases} \tag{5 b}$$

Comme en (*a*), nous prenons pour nouvelles coordonnées les θ_i et $\vec{x}'_1, \ldots, \vec{x}'_{A-1}$; $\vec{x}'_A$ en résulte par (5) : on peut choisir l'une des deux solutions $x'_A = \pm\sqrt{s_2 s_3 / s_1}$, ... par permutation, si $s_1 \equiv -\sum_{1}^{A-1} y'_p z'_p$, ... Calculant alors

([3]) L. de Broglie, *La Mécanique Ondulatoire des Systèmes de Corpuscules*.

les $\partial\theta_i/\partial x_{p\mu}$, $\partial x'_{l\nu}/\partial x_{p\mu}$ à l'aide de (5 *b*) et (6), nous obtenons les $\nabla_l^2\Psi$ en fonction des dérivées par rapport à θ_i, $x'_{l\nu}$, et l'hamiltonien H pour $\Psi(\theta_i, x'_{p\nu})$: $H \equiv H_c(\theta_i) + H(x', \theta_i) + H(x')$,

$$H_c(\theta_i) = T_{\text{rot}} \equiv \frac{1}{2}\sum_{\varkappa=1}^{3}\frac{Q_\varkappa^2}{\mathcal{J}_\varkappa} \qquad (\text{avec } k = 1). \tag{7}$$

Les Q_k sont les opérateurs des θ_i de ([1]); les $\mathcal{J}_\varkappa$ diffèrent un peu de ceux de ([1]) si nous posons, suivant leurs définitions des a_μ, $c = 4\pi\ (3AR_0^2)^{-1}$ (*c* disparaît des expressions explicites) : $\mathcal{J}_\varkappa = \mathcal{J}_k^0(b - \varepsilon_\varkappa)^{-1}$ en désignant par $\mathcal{J}_k^0$ ceux de ([1]). $\varepsilon_\varkappa \ll 1$ de ([1]) correspondent aux longueurs $R_0(1 + \varepsilon_\varkappa)$ des demi-axes de l'ellipsoïde nucléaire; $b = \left(\sum_1^A r_p'^2\right)[(3/5)AR_0^2]^{-1}$ a une valeur moyenne $\simeq 1$

$$H(x', \theta_i) = \sum_\varkappa\left(\frac{L'_\varkappa}{\mathcal{J}_\varkappa} - \sqrt{\frac{15}{16\pi}}\frac{N'_\varkappa}{\sqrt{B\mathcal{J}_\varkappa^0}}\right)Q_\varkappa, \qquad \text{avec } B = \frac{3AmR_0^2}{8\pi} \quad \text{de } (^1). \tag{8}$$

Les $L'_\varkappa$ sont les composantes sur les axes mobiles du moment orbital relatif :

$$L'_1 \equiv \frac{1}{i}\sum_{p=1}^{A-1} y'_p\frac{\partial}{\partial z'_p} - z'_p\frac{\partial}{\partial y'_p}\cdots,$$

et les $N'_\varkappa$ les opérateurs

$$N'_1 \equiv \frac{1}{i}\sum_1^{A-1} y'_p\frac{\partial}{\partial z'_p} + z'_p\frac{\partial}{\partial y'_p}, \qquad \ldots,$$

$$H(x') = \sum_{p=1}^{A-1}{}' H_p(x'_p) + V_{Ap} + \sum_\varkappa\frac{L_\varkappa'^2}{2\mathcal{J}_\varkappa} - \sqrt{\frac{15}{16\pi}}\frac{N'_\varkappa L'_\varkappa}{\sqrt{B\mathcal{J}_\varkappa^0}}. \tag{9}$$

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur la courbe d'activation de la réaction $^{31}P(\gamma, n)\,^{30}P$ près du seuil.* Note (*) de MM. **Claude Schuhl** et **Robert Basile**, transmise par M. Frédéric Joliot.

Les auteurs discutent les résultats expérimentaux qu'ils ont obtenus sur la courbe d'activation de la réaction $^{31}P(\gamma, n)\,^{30}P$. Ces résultats leur permettent de déterminer la masse de ^{30}P (29,987 882 ± 0,000 095 U. M. A, et l'énergie maximum du β^+ de ce noyau (3,23 ± 0,12 MeV).

Dans un précédent travail ([1]), nous avons montré l'existence de cassures dans la courbe d'activation de la réaction $^{31}P(\gamma, n)\,^{30}P$. Katz et al. ([2]) et

(*) Séance du 6 juin 1955.

([1]) R. Basile et C. Schuhl, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2399.

([2]) L. Katz, R. N. H. Haslam, R. J. Horsley, A. G. W. Cameron et R. Montalbetti, *Phys. Rev.*, 95, 1954, n° 2, p. 464.

Goldemberg et al. (3) considèrent que de telles cassures sont dues à des niveaux d'excitation du noyau cible. La courbe d'activation prend cet aspect du fait du caractère continu du spectre de freinage. Herpin et Mercier (4) ont fourni une interprétation possible de ce résultat.

Cependant, certaines cassures pourraient être interprétées comme dues aux niveaux d'excitation du noyau résiduel (5). Ainsi la cassure de 13,18 ± 0,10 MeV située à 0,85 ± 0,05 MeV du seuil de la réaction $^{31}P(\gamma, n)^{30}P$ pourrait correspondre : soit à un état d'excitation de 13,2 MeV de ^{31}P (6), soit à l'état d'excitation de 0,8 MeV de ^{30}P (7). Notons toutefois que cette cassure présente un aspect particulier et se trouve moins prononcée que les cassures voisines. Les études expérimentales ne permettent pas de lever le doute actuellement.

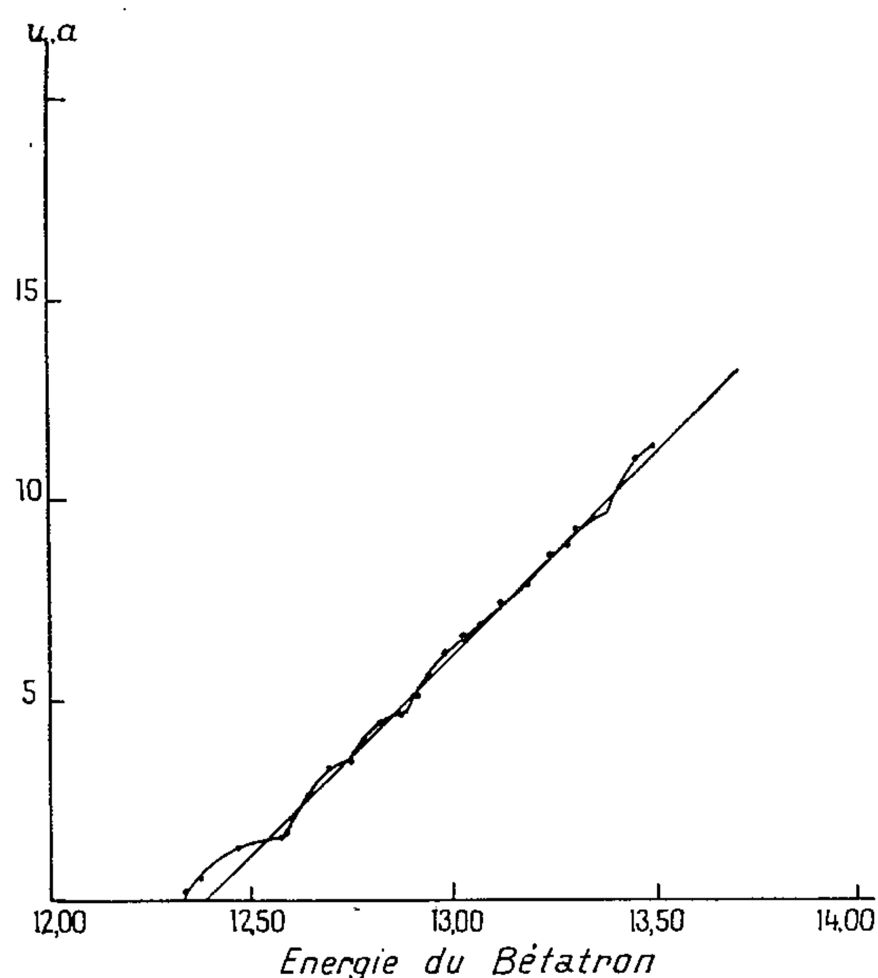


Fig. 1. — Racine carrée de l'activation de la réaction $^{31}P(\gamma, n)^{30}P$.

Il est intéressant de souligner qu'en première approximation la courbe représentant la racine carrée de l'activation en fonction de l'énergie maximum du bétatron est une droite dans le cas du phosphore (*fig.* 1) au voisinage du seuil. Ce résultat concorde avec nos résultats obtenus pour ^{63}Cu, ^{54}Fe, ^{107}Ag

(3) J. Goldemberg et L. Katz, *Phys. Rev.*, 95, 1954, n° 2, p. 471.

(4) Communication privée (à paraître).

(5) La possibilité de laisser le noyau final dans un état excité correspond à une voie nouvelle de décomposition pour le noyau composé s'il se forme lors des réactions photonucléaires. Ce mode de désintégration $^{31}P(\gamma, n')^{30}P^*$ pouvant se produire au détriment du processus $^{31}P(\gamma, p)^{30}Si$ dont le seuil 7,30 ± 0,02) (10) est plus bas que celui de $^{31}P(\gamma, n)^{30}P$.

(6) Roy, Quenin et Janssens, *Bull. Centre Phys. Nucl. Univ. libre Bruxelles*, n° 31, 1951.

(7) P. M. Endt et J. C. Kluyver, *Rev. Mod. Phys.*, 26, 1954, n° 1, p. 126.

et ^{109}Ag (1). Ceci nous permet de penser que s'il est plus délicat d'observer des « cassures » lors de l'étude des noyaux lourds, car elles deviennent de plus en plus serrées, elles n'en doivent pas moins exister. D'où un effet moyen qui aboutit dans tous les cas examinés à un phénomène identique.

Le seuil obtenu pour la réaction $^{31}P(\gamma.n)^{30}P$ concorde avec les résultats expérimentaux antérieurs mais diffère notablement de la valeur calculée à partir des masses de Bainbridge (*cf.* tableau I).

TABLEAU I.

Seuil de la réaction $^{31}P(\gamma.n)^{30}P$.

Auteurs.....	Sher (8)	McElhinney (9)	Feather (10)	Masses de Bainbridge (11)	Basile et Schuhl
Seuils (MeV).	12,5±0,20	12,35±0,20	12,10±0,20	12,60±0,13	12,33±0,05

La mesure du seuil de la réaction $^{31}P(\gamma.n)^{30}P$ permet d'améliorer notre connaissance de la mesure de la masse de ^{30}P et de calculer l'énergie maximum de son spectre β^+. Nous obtenons :

Masse de ^{30}P	29,987 882 ± 0,000 095 U. M. A.
Énergie maximum du spectre β^+ de ^{30}P.....	3,23 ± 0,12 MeV.

Cette dernière valeur est en bon accord avec la valeur de 3,24 ± 0,06 MeV de Green et Richardson (12) obtenue au spectromètre magnétique.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Distribution angulaire des neutrons de la réaction* $^{9}Be(d, n)^{10}B$. Note (*) de Mme **Jeannine Génin**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Étude de la distribution angulaire des neutrons conduisant aux cinq premiers niveaux du ^{10}B dans la réaction ^{9}Be (*d*, *n*) ^{10}B pour $E_d = 0,695$ MeV. Seule la distribution angulaire correspondant au niveau $E_x = 3,62$ MeV montre une participation du " stripping ".

Les études de la distribution angulaire des neutrons émis au cours de la réaction $^{9}Be(d, n)^{10}B$ pour $E_d = 0,945$ MeV et les cinq premiers niveaux de ^{10}B par (1) d'une part et pour $E_d = 0,866$ MeV et le niveau $E_x = 3,58$ MeV

(8) R. Sher, J. Halpern et A. K. Mann, *Phys. Rev.*, 84, 1951, n° 3, p. 387.
(9) J. Mc Elhinney, A. O. Hanson et R. B. Duffield, *Phys. Rev.*, 74, 1948, p. 1257 A.
(10) N. Feather, *Advances in Physics*, 2, 1953, p. 6.
(11) K. T. Bainbridge, *Experimental Nuclear Physics*; E. Segré, 1953.
(12) D. Green et R. J. Richardson, *Phys. Rev.*, 96, 1954, n° 3, p. 858.

(*) Séance du 20 juin 1955.
(1) J. S. Pruit, C. D. Schwartz et S. S. Hanna, *Phys. Rev.*, 92, 1953, p. 1456.

par ([2]) d'autre part, montrent que même à cette faible énergie des deutons pour le niveau $E_x = 3,58$ MeV il y a une certaine participation du "stripping".

J'ai repris l'étude de cette réaction pour une énergie des deutons encore plus faible, de manière à voir la déformation de la distribution angulaire avec l'énergie.

L'irradiation de 8 h a été faite au tube accélérateur du Laboratoire de Synthèse atomique d'Ivry. Un faisceau de deutons d'intensité 45 μA ($E_d = 720$ keV) tombait sur une cible de Be déposé par M. Prugne du Commissariat à l'Énergie atomique par évaporation thermique, sur un disque de cuivre de 0,5 mm d'épaisseur. L'épaisseur de la couche de Be (0,150 mg/cm^2) correspond à une absorption du faisceau de deutons de 50 keV ([3]), l'énergie moyenne des deutons incidents est alors 0,695 MeV.

Les neutrons produits étaient détectés par l'intermédiaire des protons projetés dans la gélatine d'émulsions nucléaires C_2 100 μ dont le bord le plus proçhe de la cible en était distant de 18 cm. Les plaques étaient disposées respectivement à 0, 12, 25, 40, 65, 90, 115 et 140° par rapport au faisceau de deutons incidents. Le spectre de neutrons a été analysé dans la plaque placée à 0°.

Les mesures ont été faites au microscope Cooke 800 (objectif, 45; oculaires, 12) et 500 (objectif, 95; oculaires, 12) pour les courtes traces. Seules les traces horizontales dans la gélatine faisant avec la direction des neutrons incidents un angle $\leq 9°$ étaient mesurées. Les cinq groupes de neutrons observés d'énergie $E_n = 1,40$; 2,82; 3,25; 4,18 et 4,92 MeV correspondent respectivement à des valeurs de Q : Q = 0,71, 2,15, 2,59, 3,56, et 4,33 MeV. Ces valeurs permettent de calculer l'énergie d'excitation du niveau de ^{10}B correspondant, on trouve $E_x = 3,62$; 2,18; 1,74; 0,77 et 0,00 MeV, en accord avec les valeurs trouvées par Ajzenberg et Reid ([4]).

L'étude des distributions angulaires à été faite en examinant dans chaque plaque sensiblement la même surface d'émulsion située à 16 mm du bord de la plaque le plus proche de la cible. Compte tenu de la variation de la section efficace de diffusion neutron-proton avec l'énergie du neutron ([5]), et du fait que les longues traces peuvent s'échapper de la plaque ([6]) on obtient les résultats reproduits sur la figure.

L'examen de ces courbes montre que : seule la distribution angulaire des neutrons correspondant à $E_x = 3,62$ MeV présente un maximum assez marqué

([2]) L. L. GREEN, J. P. SCANLON et J. C. WILLMOTT, *Phil. Mag.*, 44, 1953, p. 919.

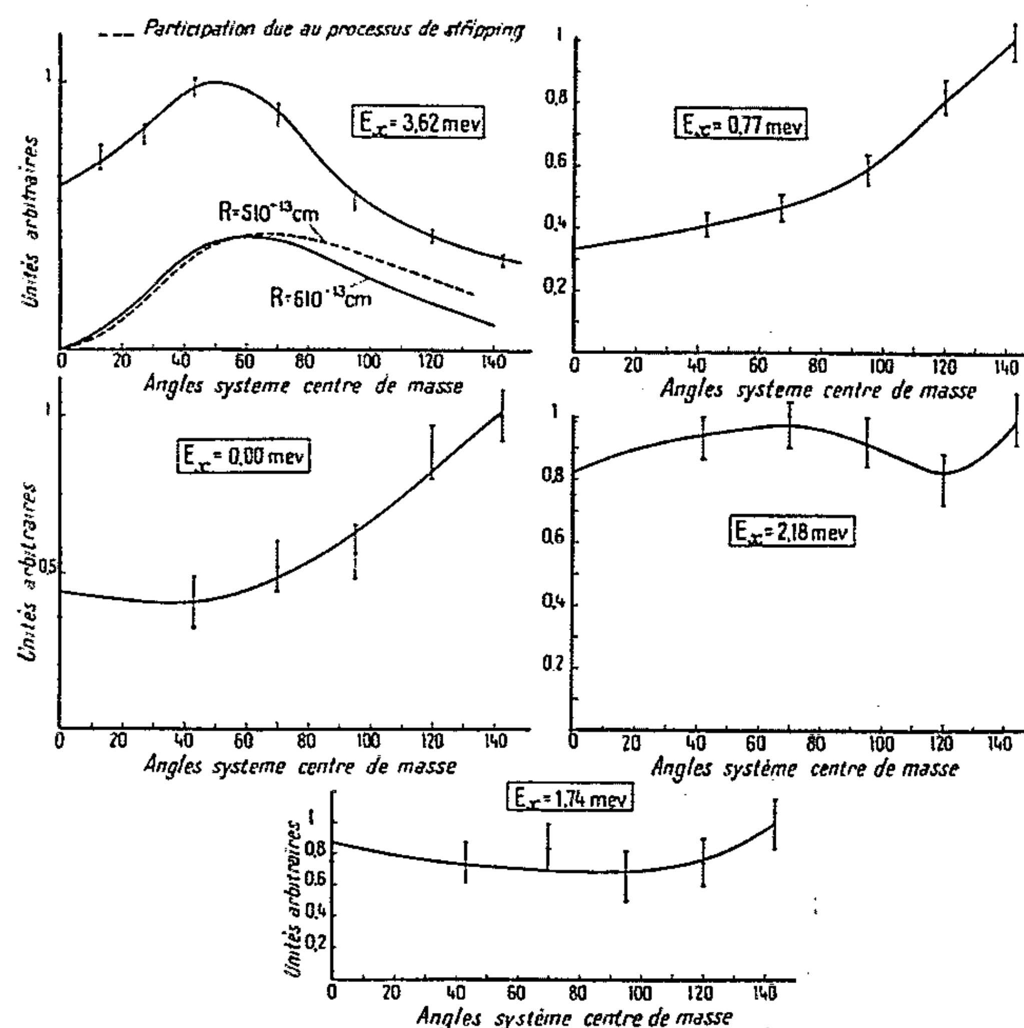
([3]) WARSHAW, *Phys. Rev.*, 76, 1949, p. 1759.

([4]) AJZENBERG, *Phys. Rev.*, 68, 1952, p. 298; G. C. REID, *Proc. Phys. Soc.*, A 67, 1954, p. 466.

([5]) R. K. ADAIR, *Rev. Mod. Phys.*, 22, 1950, p. 249.

([6]) GIBSON et LIVESEY, *Proc. Phys. Soc.*, 60, 1948, p. 523.

vers l'avant (∼50°). Les formes des autres courbes semblent se grouper deux par deux : les courbes correspondant à $E_x = 1,74$ et $2,18$ MeV d'une part et les courbes correspondant à $E_x = 0,77$ et $0,00$ MeV d'autre part qui montrent une forte asymétrie par rapport à 90°. L'allure générale de ces courbes est sensiblement la même que celle indiquée par (¹) avec une montée encore plus nette vers l'arrière pour les niveaux $E_x = 0,77$ et $0,00$ MeV.



Distribution angulaire des neutrons pour les différents niveaux du ^{10}B.

Dans le cas où $E_x = 3,62$ MeV, j'ai fait le calcul de la forme de la distribution angulaire en utilisant la formule théorique de S. T. Bulter (⁷).

Le maximum de la courbe obtenue $l_p = 1$ se déplace de 70 à 55° lorsque le paramètre R (rayon nucléaire du Be) prend les valeurs successives : 5, 5,5, 6 et $6,3 . 10^{-13}$ cm. La forme de la courbe expérimentale étant très différente des courbes théoriques calculées particulièrement aux petits angles, j'ai essayé d'identifier la courbe expérimentale avec une courbe de la forme

$$Y = A + B \cos\theta + C \cos\theta + DS,$$

S correspondant au " stripping ". On trouve

$$Y = 0,39 + 0,39 \cos\theta - 0,18 \cos^2\theta + 0,433\, S \qquad \text{pour} \quad R = 5 10^{-13}\ \text{cm}$$

et

$$Y = 0,437 + 0,31 \cos\theta - 0,15 \cos^2\theta + 0,456\, S \qquad \text{pour} \quad R = 6 10^{-13}\ \text{cm}.$$

(⁷) *Proc. Roy. Soc.*, 208 A, 1951, p. 559.

La participation du "stripping" semble un peu moins importante que celle indiquée par (¹).

Les autres courbes sont difficiles à interpréter théoriquement, la réaction (d, n) pour ces cas se faisant plus par formation du noyau composé que par "stripping".

Green et ses collaborateurs viennent de publier (⁸) une étude sur la même réaction pour une énergie de deutons incidents de 0,86 MeV. Les résultats que j'ai obtenus semblent en bon accord avec les leurs.

RÉSONANCE NUCLÉAIRE. — *Sur la relation entre les temps de relaxation et les probabilités de transition en résonance nucléaire (magnétique et quadrupolaire)*. II. Note (*) de M. **François Lurçat**, présentée par M. Louis de Broglie.

On a vu (¹) que le temps de relaxation d'un système dépend, non seulement du mécanisme de la relaxation, mais encore du choix de la grandeur prise pour « thermomètre » de la relaxation. (En résonance nucléaire, suivant qu'on fait de la résonance magnétique ou quadrupolaire on choisit M_z ou D_{zz}.) Examinons les cas les plus simples.

Cas de noyaux de spin $I = 1$. — Les sous-espaces $\mathcal{E}$ et $\mathcal{M}$ n'ont alors chacun qu'une dimension. $\mathbf{d}$ et $\mathbf{q}$ doivent donc être vecteurs propres de A. On vérifie en effet que : $A\mathbf{d} = -(A_1 + 2A_2)\mathbf{d}$, $A\mathbf{q} = -3A_1\mathbf{q}$, où A_1, A_2 sont les probabilités respectives des transitions $\Delta m = \pm 1, \pm 2$. Les temps de relaxation spin-milieu pour la résonance magnétique et la résonance quadrupolaire sont donc :

$$T_1^M = \frac{1}{A_1 + 2A_2}, \qquad T_1^Q = \frac{1}{3A_1}.$$

Cas de noyaux de spin $I = 3/2$. — $\mathcal{E}$ n'a qu'une dimension, donc $\mathbf{q}$ doit être vecteur propre de A. En effet $A\mathbf{q} = -2(A_1 + A_2)\mathbf{q}$, où A_1, A_2 sont définies comme plus haut (mais la probabilité des transitions $1/2 \rightleftharpoons -(1/2)$ est nulle). $\mathcal{M}$ a deux dimensions. Soit $\mathbf{o}$ le vecteur

$$[\mathbf{o}_m = 5m^3 - (3I^2 + 3I - 1)\, m / I(I-1)(2I-1)]$$

Les deux vecteurs propres de A contenus dans $\mathcal{M}$ sont donnés par

$$A\left(\frac{3}{2}\mathbf{d} + \mathbf{o}\right) = -2A_1\left(\frac{3}{2}\mathbf{d} + \mathbf{o}\right), \qquad A\left(\frac{3}{2}\mathbf{d} - \frac{\mathbf{o}}{4}\right) = -2A_2\left(\frac{3}{2}\mathbf{d} - \frac{\mathbf{o}}{4}\right).$$

Il y a donc un temps spin-milieu pour la résonance quadrupolaire, et deux pour

---

(⁸) L. L. Green, J. P. Scanlon et J. C. Willmott, *Proc. Phys. Soc.*, A 68, 1955, p. 386.

(*) Séance du 20 juin 1955.

(¹) F. Lurçat, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2402.

la résonance magnétique :

$$T_1^Q = \frac{1}{2(A_1+A_2)}, \qquad T_1^M = \frac{1}{2A_1}, \qquad T'^M_1 = \frac{1}{2A_2}.$$

Cherchons la forme de la relaxation de M_z.

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{d}{dt}\gamma\hbar I(\mathbf{d}, \mathbf{n}) = \gamma\hbar I(\mathbf{d}, A\mathbf{n}) = \gamma\hbar I(A\mathbf{d}, \mathbf{n}).$$

Or il résulte des équations aux vecteurs propres de A que

$$A\mathbf{d} = -\frac{2}{5}(A_1+4A_2)\mathbf{d} - \frac{4}{15}(A_1-A_2)\mathbf{o}.$$

Donc

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{2}{5}(A_1+4A_2)\gamma\hbar I(\mathbf{d}, \mathbf{n}) - \frac{4}{15}(A_1-A_2)\gamma\hbar I(\mathbf{o}, \mathbf{n}).$$

Le premier terme contient le facteur $(M_z - M_z^0)$. Le second terme s'interprète à l'aide de $O_{zzz} - O_{zzz}^0 = \mu_n o(\mathbf{o}, \mathbf{n})$, où O_{zzz} est la composante du tenseur densité de moment octupolaire, μ_n le magnéton nucléaire, $\mu_n o$ le moment octupolaire numérique du noyau (²) (³). Donc

$$(1) \qquad \frac{dM_z}{dt} = -\frac{2}{5}(A_1+4A_2)(M_z - M_z^0) - \frac{4}{15}(A_1-A_2)\frac{g}{o}(O_{zzz} - O_{zzz}^0),$$

où g est le facteur de Landé, $g\mu_n = \gamma\hbar I$. De même, on trouve

$$(2) \qquad \frac{dO_{zzz}}{dt} = -\frac{12}{5}(A_1-A_2)\frac{o}{g}(M_z - M_z^0) - \frac{2}{5}(4A_1+A_2)(O_{zzz} - O_{zzz}^0).$$

[Les équations (1), (2), décrivent uniquement la relaxation; il faudrait évidemment y ajouter les termes qui décrivent l'effet des couplages directeurs et excitateur (⁴)]. L'étude de la forme de la relaxation de M_z fournit donc un moyen de déterminer le couplage octupolaire des noyaux dans un cristal ou dans un liquide.

Pour comparer les temps T_1^M et T_1^Q pour les mêmes noyaux dans le même corps, il faut étudier la résonance magnétique à une fréquence très supérieure à celle de la résonance quadrupolaire, afin que T_1^M soit bien le temps de relaxation de M_z seul. Les probabilités A_1 et A_2 ne doivent pas sensiblement varier dans ces conditions. La mesure de T_1^M et T_1^Q permet donc de calculer A_1 et A_2. (Il faut, pour éliminer l'effet de l'anisotropie de A_1 et A_2, choisir un corps où tous les gradients de champ aient leurs axes de révolution parallèles, et appliquer, dans le cas de la résonance magnétique, un champ permanent parallèle à ces axes.)

(²) JACCARINO et all., *Phys. Rev.*, 94, 1954, p. 1798.
(³) KUSCH et ECK, *Phys. Rev.*, 94, 1954, p. 1799.
(⁴) F. LURÇAT, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1386.

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Diffusion élastique à grande déviation angulaire des protons dans un synchrotron.* Note de M. **Joseph Seiden**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les théories de la diffusion élastique des protons accélérés dans un cosmotron développées jusqu'à présent reposent essentiellement sur l'hypothèse d'une diffusion multiple : on y calcule les amplitudes des oscillations bétatroniques dues aux très nombreuses collisions subies par le proton tout au long de son parcours dans la chambre à vide, chacune de ces collisions ne provoquant elle-même qu'une faible modification de la trajectoire de ce proton et ne pouvant à elle seule déterminer sa perte. Celle-ci apparaît dans ces théories comme le résultat de l'effet conjugué de toutes les collisions subies. Cependant, au début de l'accélération, la probabilité pour qu'un proton donné éprouve un choc à forte déviation angulaire, qui entraîne directement sa perte, est relativement importante. Nous allons montrer que les pertes de protons engendrées par ce mécanisme de « diffusion simple » peuvent être assez sensibles.

1. Considérons, dans un cosmotron « classique »

$$\left[n(\theta) = \left(-\frac{r_0}{H}\right)\left(\frac{dH}{dr}\right) = n = \text{const.}\right]$$

un proton qui effectue des oscillations verticales $Z = a\sin(\sqrt{n}\sigma/r_0)$ d'amplitude a; σ est l'arc de l'orbite centrale. La déviation angulaire δ dans le plan σZ, qui provoque des oscillations d'amplitude A (A = demi-ouverture verticale de la chambre à vide) est solution de ($Z' = dZ/d\sigma$)

$$(1) \qquad r_0^2[\delta^2 + 2Z'\delta] = (A^2 - a^2)n.$$

Cette équation a une racine positive δ_1 et une racine négative δ_2. Pour que le proton soit perdu, il suffit donc que la déviation angulaire ω engendrée par le choc vérifie l'une des deux inégalités (par convention, nous affectons à ω le signe de δ)

$$(2) \qquad \omega > \delta_1\sqrt{2} = \omega_1, \qquad \omega < \delta_2\sqrt{2} = \omega_2$$

puisque $\langle\omega^2\rangle = 2\langle\delta^2\rangle$. Dans le cas d'un cosmotron à forte convergence, l'équation (1) doit être remplacée par (1)

$$(3) \qquad s_{12}(\sigma_m)\,[s_{12}(\sigma)\,\delta^2 + \{2s_{12}(\sigma)\,Z' + (s_{11}(\sigma) - s_{22}(\sigma))\,Z\}\,\delta] = (A^2 - a^2)\sin^2\varphi,$$

$s_{ij}(\sigma)$ est la matrice permettant de passer de σ à $\sigma + \sigma_p(\sigma_p$, longueur de la période comptée sur l'arc σ de l'orbite centrale), σ_m est le point où $|s_{12}(\sigma)|$ est maximum, $\cos\varphi = (\text{trace de } s_{ij})|2$. Pour que le proton soit perdu, il suffira en

(1) J. Seiden, *Ann. Phys.*, 10, 1955, p. 259.

ce cas que la déviation angulaire ω engendrée par le choc vérifie l'une des deux inégalités

(4) $$\omega > \delta_1 = \omega_1, \qquad \omega < \delta_2 = \omega_2,$$

δ_1 et δ_2 étant racines de (3). Ici, on ne doit pas prendre $\omega_i = \delta_i \sqrt{2}$ car par suite du couplage entre oscillations radiales et verticales, les amplitudes radiales sont transformées partiellement en amplitudes verticales ([1]).

2. Soit $dS_k(\omega)$ la section différentielle relative au choc d'un proton contre un atome neutre possédant Y_k électrons. La probabilité pour qu'un proton donné soit perdu par diffusion simple pendant que son énergie cinétique varie de T à T + dT est égale à

(5) $$\sum_k \frac{M_k l}{2T_r}\left[\int_{\omega_1}^{\omega_{\max}} dS_k(\omega) + \int_{-\omega_2}^{\omega_{\max}} dS_k(\omega)\right] dT,$$

l, circonférence du cosmotron; T_r, gain d'énergie par tour; M_k, nombre de centres diffuseurs d'espèce K par centimètre cube. Pour $dS_k(\omega)$, nous portons dans (5) l'expression de Rutherford, déduite à l'aide de l'approximation de Born, et qui n'entraînera dans le cas d'une énergie d'injection T_0 faible ($T_0 < 15$ MeV) qu'une légère surestimation des pertes. Finalement, la proportion q de protons perdus par diffusion simple durant toute l'accélération est

(6) $$q = \sum_k \lambda\left(\frac{\sqrt{n}}{N}\right) \frac{\pi l e^4 r_0^2}{T_r T_0 n} \frac{A^2}{(A^2 - a^2)^2} M_k Y_k^2 \frac{Q(T_{\alpha k})}{Q(T_0)},$$

en supposant que tous les protons oscillent avec une amplitude a. Q(T) est le nombre de protons qui subsistent lorsque leur énergie vaut T, et $T_0 < T_{\alpha k} < 500$ MeV.

3. Pour un cosmotron « classique », $\lambda = 0{,}5$. Appliquons (6) au cosmotron de Brookhaven. Avec $Q(T_{\alpha k}) = 0{,}9\ Q(T_0)$, $a = 0{,}2$ A, on trouve $q = 6{,}5\ \%$.

Pour un cosmotron à forte convergence comportant N périodes, dont chacune comprend deux lentilles $\pm n$ d'égale longueur $l/2N$, on a $\lambda = 12{,}8$ pour $\sqrt{n}/N = 0{,}5$ ($\varphi = \pi/2$) et $\lambda = 15{,}6$ pour $\sqrt{n}/N = 0{,}33$ ($\varphi = \pi/5$). Appliquons (6) au cosmotron du M. I. T. : $A = 2{,}25$ cm, $r_0 = 38$ m, $n = 310$, $T_0 = 4$ MeV, $T_r = 7$ keV, $P = 2.10^{-6}$ mm/Hg, $a = 0{,}4$ A, $Q(T_{\alpha k}) = 0{,}8\ Q(T_0)$. On trouve $q = 13{,}9\ \%$. Dans les deux cas, q a été calculé pour l'air (azote + oxygène), puis la valeur obtenue a été doublée pour tenir compte de la présence de molécules d'huile dans la chambre à vide.

Ainsi, les pertes de protons par diffusion simple ne sont pas négligeables. Ce fait est en désaccord avec les résultats de Greenberg et Berlin ([2]) et de Courant ([3]).

([2]) *Rev. Sc. Instr.*, 22, 1951, p. 293.

([3]) *Rev. Sc. Instr.*, 24, 1953, p. 836.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'absorption du gaz carbonique dans le verre en fusion.* Note (*) de M. **Jean Mahieux**, présentée par M. Gustave Ribaud.

On étudie l'absorption du gaz carbonique dans le verre en fusion, en créant une atmosphère, à pression partielle donnée en CO_2, marquée au carbone 14. On constate que le gaz carbonique est absorbé par le verre en fusion et que cette absorption est légèrement décroissante dans la zone étudiée de 1100 à 1300°.

Lorsque l'atmosphère dans laquelle se trouve un verre silico-sodocalcique en fusion, contient du gaz carbonique, on peut penser que ce gaz est partiellement absorbé par le verre. La détermination par les voies habituelles de la quantité absorbée se heurte à des difficultés telles qu'aucun résultat positif n'a été obtenu jusqu'ici. Nous avons obtenu des résultats exploitables en marquant le gaz par l'isotope ^{14}C, et en mesurant ensuite la radioactivité communiquée au verre.

On crée dans le milieu clos, qui environne le verre, par exemple dans une cloche, une atmosphère à pression partielle donnée en gaz carbonique (pression partielle : 1 % de la pression totale), par dissociation thermique d'un poids déterminé de $BaCO_3$. Une fraction connue de ce sel est marquée au carbone 14. Les gaz dans la cloche sont chauffés par le microcreuset en platine où se trouve le verre en fusion ($3\,cm^3$). Un vide partiel préalable permet d'obtenir en quelques minutes un équilibre ($air + CO_2$) dans la cloche, à la pression atmosphérique, cet équilibre étant ensuite maintenu constant en contrôlant la température des gaz.

Le verre est préalablement préparé dans le microcreuset en platine à partir d'oxydes (Na_2O_2, CaO, SiO_2) et affiné sous vide, pour qu'il soit au mieux exempt de gaz. Chaque fonte de verre est portée et maintenue à une température donnée pendant 3 h, en contact avec cette atmosphère marquée.

On constate que le gaz carbonique marqué est partiellement absorbé par le verre. Il y introduit une certaine activité. Pour la mesurer on brise et pulvérise le verre après « figeage ». On l'attaque alors à l'acide fluorhydrique, dans un système clos en légère dépression avec circulation d'azote, et l'on récupère le gaz carbonique libéré dans des absorbeurs à potasse. On précipite au chlorure de baryum le gaz fixé sous forme de carbonate. Une série d'échantillons, de poids déterminés, de ce précipité est prélevée pour établir la courbe de self-absorption du rayonnement β mou de ^{14}C dans la poudre (¹); d'où l'on déduit l'activité totale par un calcul simple.

Le rapport de l'activité initiale totale introduite dans l'atmosphère à l'activité

(*) Séance du 20 juin 1955.

(¹) Calvin, Heidelberger, Reid et Yankwich, *Isotopie Carbon*, New York, 1949.

finale totale récupérée dans le verre permet de calculer le poids de gaz carbonique absorbé, par gramme de verre.

On a obtenu les résultats suivants :

Composition pondérale du verre		Température du verre en fusion (°C).....	1108.	1212.	1315.
	$Na_2O = 14\%$ $CaO = 29\%$ $SiO_2 = 57\%$ 100%	Masse de CO_2 absorbée par gramme de verre	78.10^{-3} mg	70.10^{-3} mg	42.10^{-3} mg

Le gaz carbonique est donc absorbé par le verre; et, de 1108° à 1315°, cette absorption décroît lentement.

Cette décroissance s'interprète facilement si l'on considère que la quantité de gaz qu'un liquide peut absorber, en un temps donné, à partir d'une atmosphère de composition constante est déterminée par deux processus obéissant à des lois de température différentes. Dans le cas présent ces processus et ces lois seraient les suivants :

1° Réaction superficielle réversible de fixation d'anions CO_3^{--}, équilibrée, dans la zone thermique que nous avons étudiée, par la dissociation du produit; la limite se déplaçant dans le sens d'une fixation de plus en plus faible quand la température croît.

2° Pénétration dans la masse, par diffusion et mouvements de convection, mis en évidence par radiogrammes sur une tranche verticale du verre.

Cette dispersion dans la masse, des anions fixés qui échappent ainsi partiellement à la dissociation, croît avec la température, par suite de la diminution de viscosité du verre qui permet l'accélération des mécanismes de diffusion et convection.

Aux basses températures, où la dissociation est nulle, la fixation superficielle et la diffusion sont faibles : l'absorption est cantonnée aux couches peu profondes, et elle est faible.

Aux températures où nous avons expérimenté, la fixation est rapide mais est équilibrée par une dissociation également rapide. La densité superficielle des anions CO_3^{--} fixés diminue quand la température augmente; mais comme ils sont maintenant répandus, par diffusion et convection, dans tout le milieu, leur densité moyenne dans tout le volume ne décroît que lentement quand la température croît, comme l'indique le tableau ci-dessus.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Comment, de mesures de diffusion de la matière, déduire la diffusivité vraie. Transposition à la thermocinétique.* Note de M. **Pierre Vernotte**, présentée par M. Eugène Darmois.

Il ne s'agira, dans ce qui suit, que de la diffusion à une dimension. Dans ces conditions, si l'on ne veut rien préjuger quant à l'influence de diverses

grandeurs physiques sur la diffusivité D, l'équation de la diffusion (γ est la concentration) s'écrit

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(\mathrm{D}\frac{\partial\gamma}{\partial x}\right)=\frac{\partial\gamma}{\partial t}. \tag{1}$$

Si D est une constante, l'équation, comme on sait, s'intègre par la fonction des erreurs et la constante D se déduit de la comparaison de la loi intégrale avec les mesures de concentration.

Si D est une variable, il semble que l'on doive passer par une intégration empirique portant sur le taux $\partial\gamma/\partial t$ supposé parfaitement calculable en tout point d'après les mesures : or, il faudrait faire jouer le moins possible les dérivations expérimentales si difficilement précises. C'est pour la même raison que nous ne pouvons maintenir la méthode indiquée par nous autrefois [1] pour le calcul de la conductivité thermique (l'équation est la même) à partir de mesures effectuées en un petit nombre de points dans un champ de température T variable avec le temps, méthode qui consistait à calculer la fonction D en exprimant, par un déterminant fonctionnel, que $\mathrm{D}(x, t)$ était fonction de $\mathrm{T}(x, t)$; on obtenait D par un développement portant sur les dérivées successives de températures par rapport au temps, solution satisfaisante pour le mathématicien, mais inapplicable pour le physicien.

Or, on peut rendre très simple le calcul de D. En effet, l'expérience, et c'est facile, étant disposée pour qu'en tout état de cause les conditions aux limites s'accomodent de solutions fonctions de l'argument $x/\sqrt{t}=u$, nous avons montré [2] à quelles conditions une équation aux dérivées partielles telle que (1) pouvait être ainsi résolue, et souligné en particulier que si une caractéristique physique dépendait de la fonction solution de l'équation (ici γ), cela ne retirait pas à cette fonction la possibilité d'être représentée par le seul argument u. Donc, D étant supposé pouvoir dépendre de γ, et γ s'exprimant par u, l'équation (1), après changement de variable, s'écrit

$$\frac{d}{du}\left[\mathrm{D}(\gamma)\frac{d\gamma}{du}\right]=-\frac{1}{2}u\frac{d\gamma}{du}, \tag{2}$$

soit, en intégrant de U à ∞ et remarquant que $d\gamma/du$ et $u\gamma$ sont nuls à l'infini :

$$-2\left[\mathrm{D}(\gamma)\frac{d\gamma}{du}\right]_{\mathrm{U}}=\gamma\mathrm{U}+\int_{\mathrm{U}}^{\infty}\gamma\,du. \tag{3}$$

Or, pour faire varier u de U à ∞, il suffit de donner à t la valeur fixe θ et de faire varier x de X à ∞. La formule (3) s'écrit alors explicitement

$$\mathrm{D}(\gamma_{\mathrm{X}})=\frac{1}{2\theta}\,\frac{1}{\left(-\dfrac{d\gamma}{dx}\right)_{\mathrm{X}}}\left[\mathrm{X}\gamma+\int_{\mathrm{X}}^{\infty}\gamma\,dx\right]. \tag{4}$$

---

(1) *Comptes rendus*, **218**, 1944, p. 39.

(2) *Comptes rendus*, **208**, 1939, p. 976 et 1712; **210**, 1940, p. 42.

L'usage de cette formule ne comporte qu'une seule dérivation. On s'attachera donc à relever pour $t = \theta$, un document $\gamma(x)$ copieux afin que le calcul de la dérivée (3) garde une précision suffisante. La quadrature empirique $\int \gamma\, dx$ ne soulève nulle difficulté. On fera varier X, et l'on calculera D pour chaque valeur de X : D sera rattaché chaque fois à la valeur de γ correspondante.

Nous avons appliqué de façon satisfaisante cette méthode de calcul de la diffusivité à une expérience (4) sur corps marqué. Le document n'était malheureusement pas assez riche pour permettre, de la dérivée $d\gamma/dx$, le calcul assez précis qui eût donné avec précision la loi $D(\gamma)$: il va de soi qu'il faut être plus exigeant sur le document $\gamma(x)$ si l'on veut, non pas calculer au mieux une valeur D unique, mais déterminer une fonction $D(\gamma)$.

La présente méthode de calcul suppose que D, éventuellement fonction de γ, ne dépend pas du gradient $\partial\gamma/\partial x$: il semble que, s'il en était ainsi, ce serait le type même de loi choisi pour la diffusion qui serait en défaut. En tout cas, cette procédure simple paraît la plus sûre pour décider si, ou non, le gradient de concentration influe sur la diffusivité.

Ces considérations sur la mesure de la diffusivité de la matière peuvent évidemment se transposer dans la mesure de la diffusivité thermique.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude comparative de la réactivité des cokes et de leur surface interne.* Note (*) de Mme **Marthe Bastick**, MM. **Jack Bastick**, **Michel Moutach** et **Henri Guérin**, transmise par M. Paul Lebeau.

Des essais d'hydroréactivité (1) et de carboxyréactivité (2) effectués sur différents cokes à 1000° et dans des conditions telles que la vitesse de gazéification soit sensiblement la même dans les deux cas, nous ont montré que les cokes se classaient dans le même ordre pour les deux séries d'essais. Cependant, les divers échantillons manifestaient des différences de réactivité très nettes et, pour chaque coke, celle-ci variait en fonction du degré d'usure.

Il nous a paru intéressant de chercher à interpréter les variations de réactivité en étudiant les surfaces internes de ces cokes.

Ayant retenu les trois échantillons qui se différenciaient le plus entre eux, nous avons procédé à toute une série d'essais dans les conditions précédemment décrites, mais en arrêtant la réaction de façon à obtenir des

(3) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2124.

(4) J. Salvinien, R. Marignan et S. Cordier, *J. Chem. Phys.*, 48, nos 9-10, 1951.

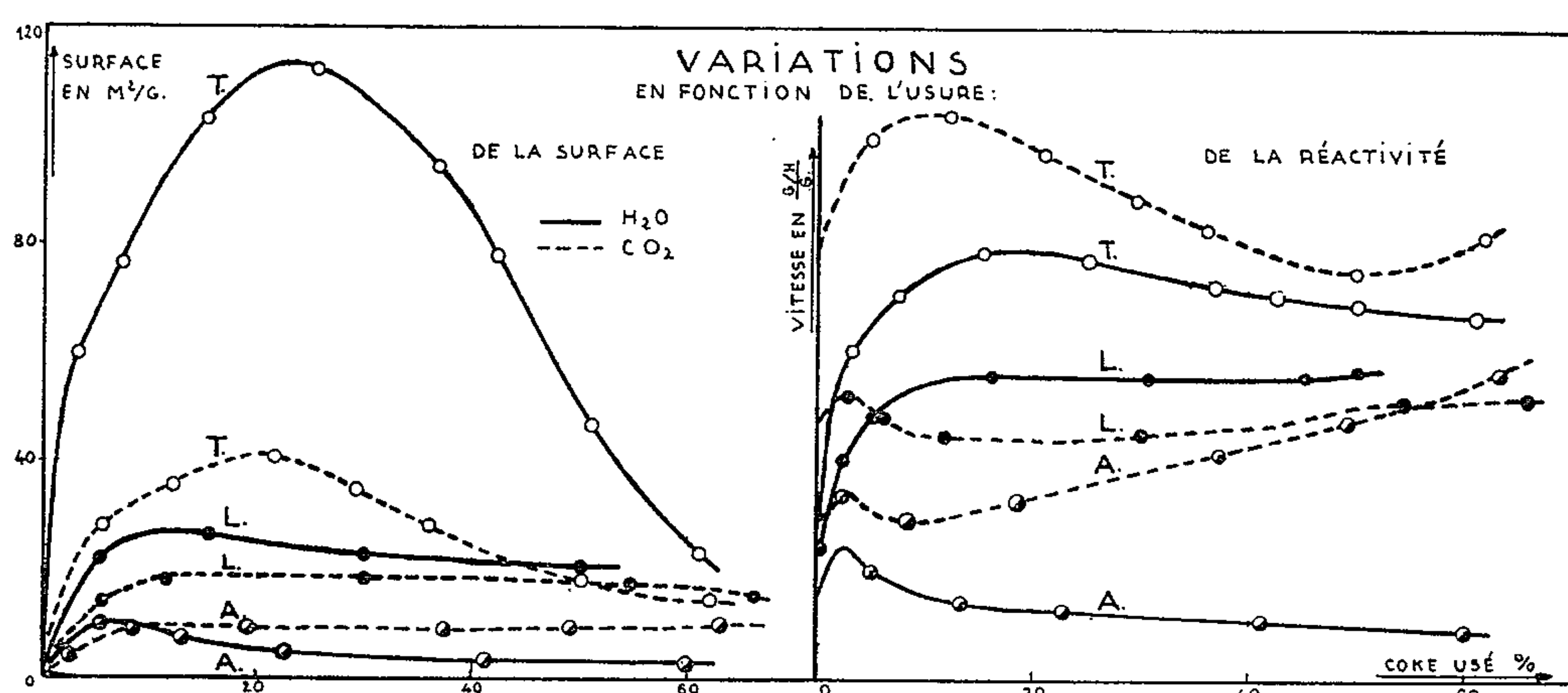
(*) Séance du 20 juin 1955.

(1) H. Guérin et M. Moutach, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 278.

(2) H. Guérin et M. Bastick, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 198.

cokes usés à un degré déterminé par l'anhydride carbonique ou la vapeur d'eau.

Nous avons alors mesuré les aires des surfaces des différents échantillons par adsorption d'azote à — 195° selon la méthode de Brunauer, Emmett et Teller ([3]). Les courbes de la figure 1 expriment pour chacun des cokes



la variation de cette surface en fonction de son degré d'usure par CO_2 ou par H_2O. Leur examen et leur comparaison avec les courbes des vitesses de gazéification (*figure*) montrent que :

1° Les surfaces des cokes étudiés qui sont initialement du même ordre de grandeur (1 m²/g) se développent considérablement dès qu'ils réagissent avec l'anhydride carbonique ou l'eau.

2° Ces cokes se classent pratiquement dans le même ordre lorsque l'on considère soit les vitesses de gazéification par l'eau ou par l'anhydride carbonique, soit les surfaces développées sous l'action de l'un ou de l'autre de ces gaz; il semble toutefois que les essais d'hydroréactivité donnent lieu à des différences plus marquées que ceux de carboxyréactivité.

Il en résulte que la gazéification par H_2O ou par CO_2 provoque une véritable activation et que la réactivité des cokes dépend de la surface, mais ne lui est pas proportionnelle. En effet, la vitesse de gazéification par mètre carré déduite des courbes précédentes n'est pas constante : cette valeur est toujours plus faible pour les essais effectués avec la vapeur d'eau. Cependant ses variations ont dans tous les cas la même allure et présentent un minimum qui correspond sensiblement au degré d'usure pour lequel la surface est maximum.

Ces constatations démontrent que la surface ainsi mesurée ne saurait être identifiée à la surface réagissante ou active qui pourrait être définie

([3]) S. Brunauer, P. H. Emmett et E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 309.

comme étant celle accessible aux molécules de CO_2 ou de H_2O dans les conditions de l'essai.

Il semble donc que l'activation des cokes comprend essentiellement deux phases : durant la première, alors que la surface croît et que la vitesse spécifique par mètre carré décroît, la surface active se développe relativement moins vite que la surface totale, tandis que dans la seconde phase, la croissance de la vitesse spécifique par mètre carré et la décroissance de la surface totale indiquent que cette dernière décroît relativement plus que la surface active, comme si une proportion plus grande de la surface devenait accessible aux molécules du gaz. Or, cette accessibilité peut être considérée comme étant en relation directe avec le diamètre des pores. C'est pourquoi nous avons pensé que la détermination de la répartition de l'aire des pores en fonction de leur diamètre que l'on peut déduire des isothermes de désorption serait susceptible de nous fournir d'utiles indications à ce sujet.

Les calculs opérés par la méthode de C. Pierce ([4]) à partir d'une quarantaine d'isothermes ont permis de tracer les courbes différentielles et cumulatives de répartition que nous publierons par ailleurs. Celles-ci montrent nettement que les surfaces internes sont essentiellement constituées par des pores de diamètres inférieurs à 50 Å. Dans tous les cas, ceux-ci représentent une fraction de la surface supérieure à 60 %, valeur qui peut atteindre 95 % pour les faibles usures.

Ces pores qui sont développés préférentiellement dans la phase d'activation disparaissent par la suite, alors que la surface correspondant aux pores de diamètres supérieurs a tendance à s'accroître. Ceci explique que la vitesse de gazéification par mètre carré passe par un minimum.

Cette étude a été poursuivie à différentes températures, entre 900 et 1100°, et nous avons constaté que la surface développée pour une usure donnée diminue si l'on augmente la température, et corrélativement, dans des conditions déterminées, un échantillon est d'autant plus réactif qu'il a été préalablement usé à plus basse température.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence de la pureté et de la structure du métal sur la solubilité de l'oxygène dans le fer.* Note de M. **Raymond Sifferlen**, présentée par M. Georges Chaudron.

De nombreux auteurs ont étudié la solubilité de l'oxygène dans le fer α ([1]), ([2]), mais la grande dispersion des valeurs qui ont été données paraît indiquer qu'un facteur a pu être négligé.

([4]) *J. Phys. Chem.*, 57, 1953, p. 149-152.

([1]) H. A. Sloman, *J. Iron Steel Inst.*, 143, 1941, p. 311.

([2]) A. V. Seybolt, *Trans. A. I. M. E.*, 200, 1954, p. 641.

Il était tout d'abord nécessaire d'utiliser du fer très pur, afin d'éliminer toute oxydation interne par des impuretés plus oxydables que le fer (3).

Nous avons préparé des plaquettes avec un fer de très haute pureté obtenu au laboratoire (4). Ces plaquettes ont d'abord subi des recuits de très longue durée dans l'hydrogène pur et sec, à 880 et à 1200° C, en évitant soigneusement toute contamination par les réfractaires. Le tableau I indique le taux d'oxygène restant dans le fer pur après traitement par l'hydrogène à température élevée.

TABLEAU I.

Traitement du métal pur.	Teneur en oxygène (%).
Recuits sous H_2 :	
48 h à 950° C	$0,004_3$
25 h à 1200° C	$0,001_9$
25 h à 1200° C + 74 h à 880° C	$0,001_9$

Ces plaquettes après laminage à froid de 50 à 60 %, ont alors subi chacune un traitement différent de recuit de recristallisation sous hydrogène pur et sec à 880 et 1200°. Les différents échantillons de fer pur ainsi préparés ont ensuite été oxydés à 850° dans un mélange hydrogène-vapeur d'eau en proportions convenables, afin d'obtenir une couche épaisse de protoxyde de fer parfaitement adhérente.

Pour réaliser les conditions d'équilibre à la température de 850° qui avait été choisie, on maintenait l'échantillon de fer ainsi oxydé pendant 48 h dans le vide. Puis il était trempé.

Après élimination de la couche superficielle d'oxyde par décapage et polissage électrolytique, les échantillons ont été examinés au microscope, pour déceler la présence éventuelle d'inclusions d'oxyde. Nous avons dosé l'oxygène par la microméthode fondée sur la fusion réductrice mise au point au laboratoire (5). Nous avons consigné dans le tableau II, en regard du traitement avant oxydation, le résultat des dosages.

TABLEAU II.

Traitement du métal pur avant oxydation.	Teneur en oxygène après saturation à 850° C (%).	
1. Après écrouissage, recuits à 880° C sous H_2 de :		
a. 18 h	0,025	(inclusions visibles)
b. 24 h	0,020	(pas d'inclusions)
c. 90 h	0,011	(petit grain, 50 μ)
2. Après écrouissage, recuits sous H_2 de :		
a. 7 h à 1200° C + 24 h à 880° C	0,007	(gros grains polygonisés, 0,5-1 mm)
b. 7 h à 1200° C + 74 h à 880° C	0,005	

(3) R. SIFFERLEN et R. COLLONGUES, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2167.

(4) J. TALBOT, PH. ALBERT, M. CARON et G. CHAUDRON, *Rev. Mét.*, 50, 1953, p. 817.

(5) L. MOREAU, J. TALBOT et J. BOURRAT, *Rev. Mét.*, 50, 1953, p. 775.

Nous devons d'abord noter un fait remarquable : la suite d'un recuit de 18 h à 880° C le fer saturé à 850° C présente des inclusions après un recuit de 92 h à 880° C, le même fer pur n'en présente plus de visible, et la teneur en oxygène tombe à 0,011 % en poids.

Le fer pur recuit à 1200° C est polygonisé par passage du point de transformation allotropique et il est constitué de gros grains après un recuit ultérieur de recristallisation à 880° C. On observe alors que l'on tend vers des valeurs en oxygène extrêmement basses à mesure que le traitement thermique à haute température permet d'obtenir une plus grande pureté et une perfection meilleure du réseau. Nous pensons qu'il ne devrait exister au sens thermodynamique, aucune solubilité de l'oxygène dans le fer.

Nous nous proposons de poursuivre l'étude micrographique au microscope électronique et de préciser l'influence de la structure et de la pureté du métal.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Limites d'estérification des alcools tertiaires en présence d'un solvant neutre*. Note (*) de M. **André Chablay**, présentée par M. Louis Hackspill.

Nous avons précédemment précisé ([1]) les valeurs des limites d'estérification, en présence d'un solvant inerte et neutre, le dioxanne, des alcools acycliques saturés primaires et secondaires; nous donnons ici les résultats d'une étude similaire effectuée sur les alcools tertiaires de la même série : vis-à-vis d'un même acide, l'acide acétique, la limite trouvée, 12 %, est très supérieure aux valeurs habituellement indiquées.

Si les déterminations des limites d'estérification des alcools saturés primaires et secondaires sont relativement aisées en raison de la parfaite stabilité, à la chaleur, des constituants du système en équilibre, il n'en est plus de même pour les alcools tertiaires où la réaction d'estérification proprement dite est contrariée par des perturbations ultérieures dont la principale est l'instabilité, à la chaleur, non pas de l'alcool utilisé, mais de l'ester formé : phénomène bien connu qui entraîne, sur la validité des valeurs admises pour les limites, les restrictions que l'on connaît. L'hétérogénéité possible du milieu réactionnel, que nous avons parfois constatée, entre, elle aussi en ligne de compte.

Bien que nos essais n'aient jusqu'ici porté que sur l'estérification, par l'acide acétique, des deux premiers termes de la série des alcools saturés tertiaires, il nous a paru intéressant d'en publier les résultats. Nous opérons toujours en tubes scellés, à 125 et 175° C, avec et sans dioxanne,

(*) Séance du 20 juin 1955.

([1]) A. Chablay, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 2080; 239, 1954, p. 172.

l'acide et l'alcool étant en proportions exactement équimoléculaires; les limites sont exprimées en pour-cent d'acide transformé.

Les produits employés, soigneusement purifiés et desséchés, présentent les caractéristiques suivantes :

	$É_{760}$ (°C).	F (°C).	
Acide acétique	117,6	16,66	–
Triméthylcarbinol	82	25	–
Diméthyléthylcarbinol	101,5	–	n_D^{22} 1,4043
Dioxanne	100,6	–	n_D^{18} 1,4230

Estérification sans dioxanne. — Ces essais, reproduits dans le but d'établir une comparaison avec les résultats habituellement admis ([2]), ont montré que les limites, loin d'être très différentes, semblaient déjà tendre l'une vers l'autre. Il est vrai que nos durées d'expérimentation sont bien supérieures à celles de Menschutkine qui prenait la limite au bout de cinq jours de chauffage à 155°, durée bien suffisante pour les alcools primaires et secondaires, mais insuffisante, sans doute, pour les alcools tertiaires, d'autant plus que, dans ce cas, il s'agit de la limite, non pas d'une estérification pure, mais de la résultante d'une estérification et d'autres réactions secondaires.

Le tableau suivant résume les résultats obtenus :

		125°.				175°.			
Durée (en jours)		20.	30.	40.	60.	13.	20.	30.	50.
Acide transformé (%).	C_4H_9 —OH tert	9,5	9,4	9,8	9,5	5,9	6,1	7,1	7,1
	C_5H_{11}—OH tert	6,6	6,9	6,6	6,8	6,0	6,1	7,9	8,6

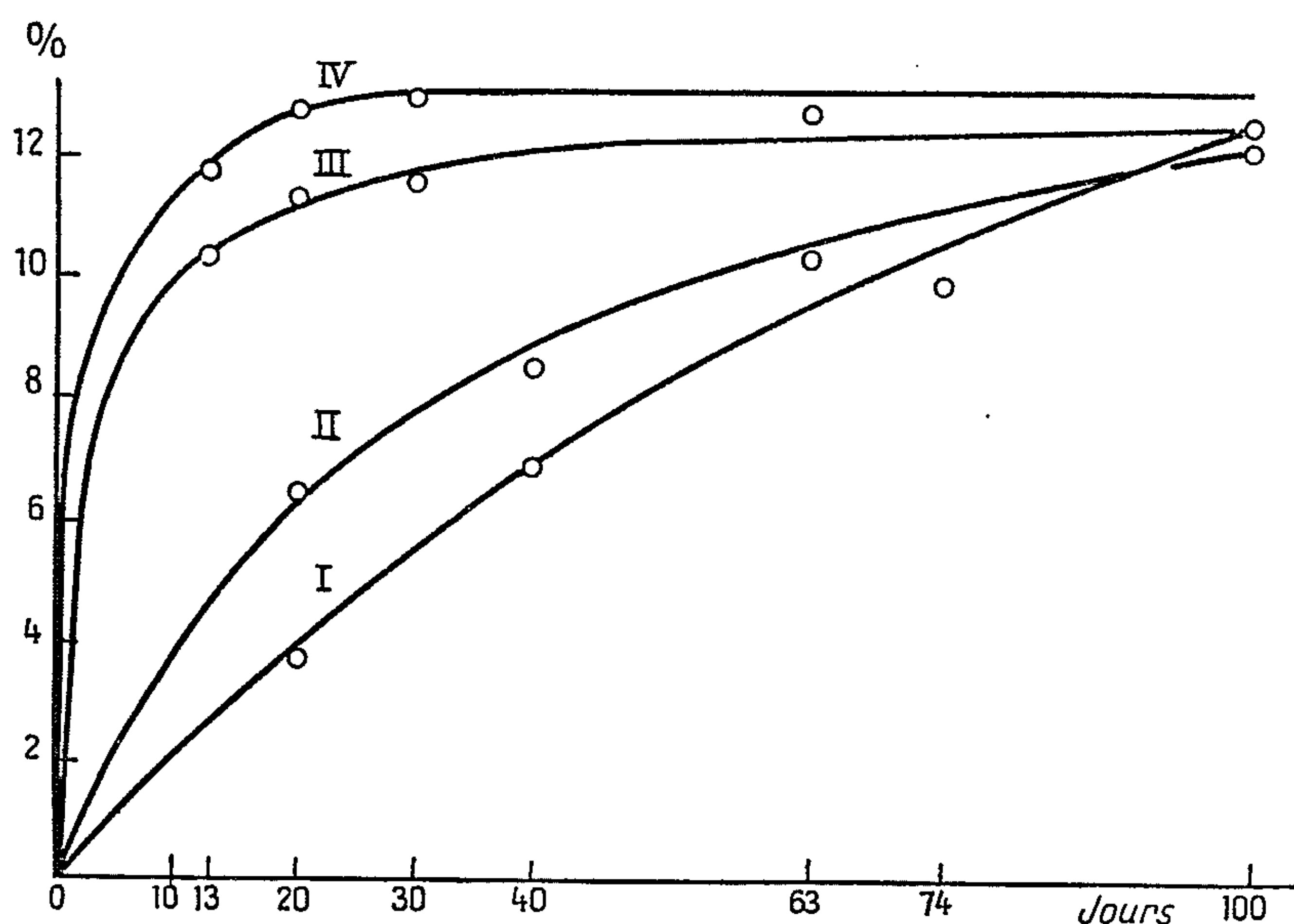
Limites habituellement admises : 6,6 , et respectivement, 2,5 à 155°.

Estérification en présence de dioxanne. — L'emploi du dioxanne, en raison de la parfaite homogénéité qu'il confère au système, régularise la marche du phénomène et conduit aux résultats suivants, donnés sous forme de courbes, mettant ainsi plus facilement en évidence la tendance vers une limite commune dont la valeur est sensiblement égale à 12,5.

Signalons que Menschutkine, pour atténuer l'importance de la décomposition de l'ester, a effectué, mais à 100° seulement, l'estérification du triméthylcarbinol par l'acide acétique, ce qui lui a donné, au bout de 76 jours, une limite voisine de 12. Nous voyons que l'emploi du dioxanne permet d'atteindre cette valeur même à température beaucoup plus élevée et que, tout au moins pour les deux premiers termes de la série,

([2]) MENSCHUTKINE, *Ann. Chim. phys.*, 20, 1880, p. 289.

les alcools saturés tertiaires ont même limite d'estérification vis-à-vis d'un même acide.



Courbes I et II : triméthylcarbinol et, respectivement, diméthyléthylcarbinol à 125°.
Courbes III et IV : les mêmes alcools à 175°.

Nous nous proposons d'étendre cette étude aux homologues supérieurs des alcools précédents; l'étude directe de la décomposition réversible, sous l'action de la chaleur, des esters d'alcools tertiaires, peut fournir des renseignements sur l'estérification de ceux-ci; elle est en cours et fera l'objet d'une prochaine publication.

CHIMIE DES RADIATIONS. — *Catalyse hétérogène en chimie des radiations.* Note de M. **Moïse Haissinsky** et Mlle **Anne-Marie Pujo**, présentée par M. Jacques Duclaux.

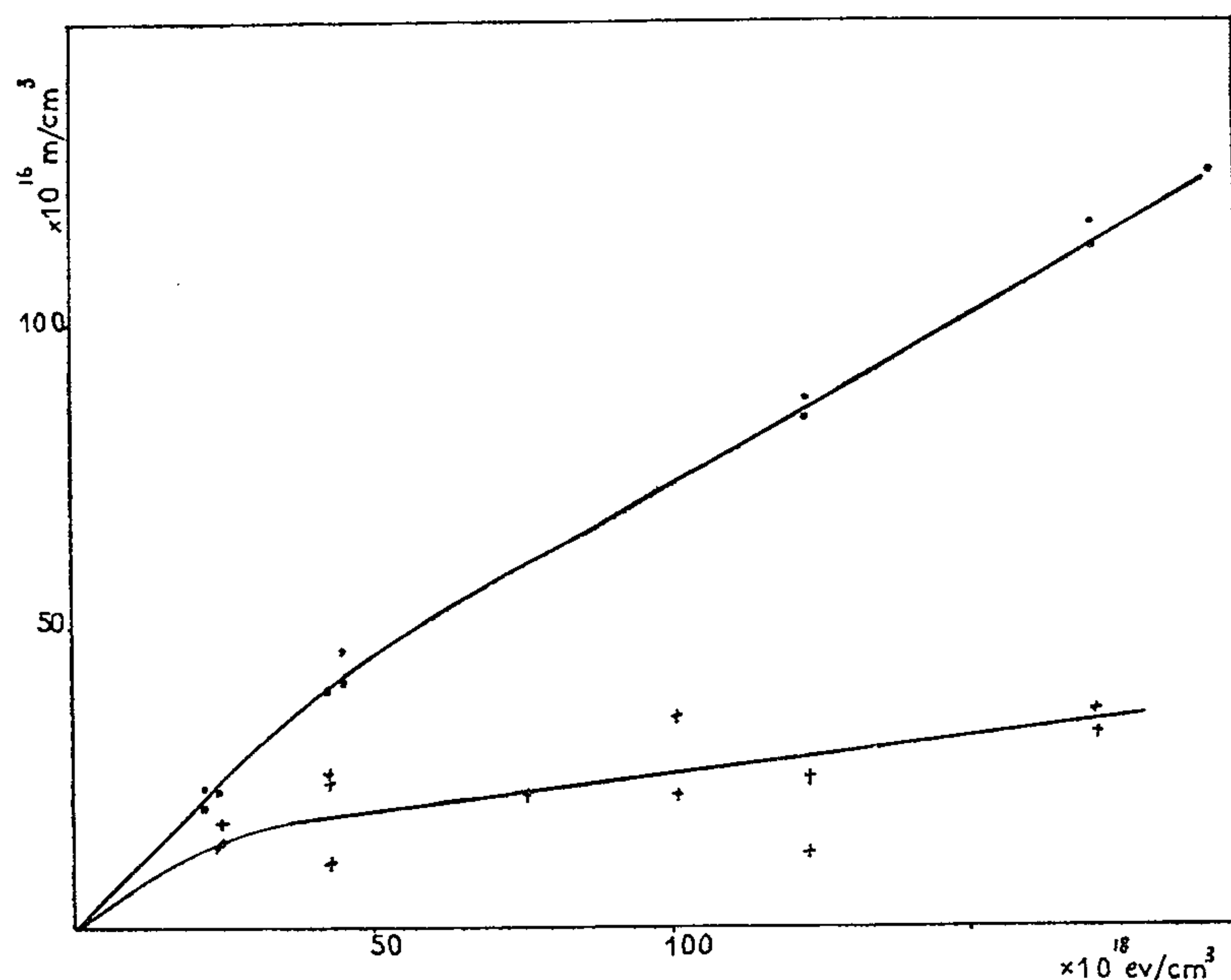
On sait que certaines réactions provoquées en solution aqueuse par les radiations ionisantes peuvent être, soit accélérées, soit inhibées, par la présence de composés dissous apparemment inertes. Ces phénomènes de *catalyse homogène* sont généralement dûs à l'utilisation des produits radiolytiques primaires (radicaux libres) dans des réactions de compétition qui, soit inhibent la réaction inverse, soit consomment les radicaux conduisant à la réaction principale.

Nous venons de mettre en évidence l'existence d'une catalyse d'un type différent, liée à la présence d'une phase solide.

Nous nous sommes proposés d'étudier l'action des radiations ionisantes sur les sels d'argent, problème intéressant, tant du point de vue des propriétés

oxydo-réductrices du rayonnement que de celui du mécanisme de l'image latente dans les plaques nucléaires.

Les expériences ont été réalisées, par irradiation des solutions aérées de Ag_2SO_4 10^{-2}M à pH 5,7, aux rayons γ d'une forte source de Rd-Co (25 et 90 C). Pour des doses suffisantes, nous avons observé la formation d'Ag métallique correspondant à la disparition d'ions Ag^+ de la solution, dosés par potentiométrie avec KI. Les résultats n'étaient cependant pas productibles, surtout pour des irradiations relativement courtes lorsque le métal éventuellement formé était encore invisible. De plus, le rendement de la réduction paraissait souvent beaucoup plus important lorsque les germes d'argent visible étaient déjà formés par irradiation prolongée. Nous avons alors ajouté aux solutions, avant leur irradiation, de petites quantités d'argent métallique produit dans des irradiations antérieures et nous avons constaté une augmentation considérable du rendement.



Réduction de Ag_2SO_4 10^{-2}M par les rayons γ de Rd-CO. + Solution homogène. o Solution contenant $BaSO_4$.

Dans une série d'expériences par exemple avec des solutions d'Ag_2SO_4 additionnées d'argent métallique (8 mg/50 cm³) nous avons obtenu des rendements G = 1,3 (G, nombre d'ions transformés par 100 eV absorbés), tandis que des solutions identiques, mais exemptes initialement de métal, ont donné G = 0,5.

Des résultats analogues ont été obtenus par addition d'or métallique et, ce qui est plus remarquable, de substances inertes telles que le silicate de magnésium et le sulfate de baryum. Nous avons jusqu'ici surtout étudié systémati-

quement l'influence des cristaux de ce dernier composé. Celle-ci est clairement exprimée par les courbes de la figure où on a porté en abscisse la dose absorbée (en 10^{18} eV/cm^3) et en ordonnée les ions argent transformés (en 10^{16} ions/cm^3). Les points cerclés se rapportent aux solutions d'Ag_2SO_4 additionnées de $BaSO_4$ (60 mg/5 cm^3) et les croix aux mêmes solutions exemptes de $BaSO_4$. On voit que, non seulement le rendement est augmenté par la présence du solide, mais que les résultats deviennent plus reproductibles.

Les rendements des réactions radiochimiques homogènes telles que la formation et la décomposition de l'eau oxygénée, l'oxydation de $FeSO_4$ (dans H_2SO_4 0,8 N), l'oxydation du sulfate uraneux (dans H_2SO_4 3N) ne sont pas modifiés par la présence de $BaSO_4$. Il semble donc que la catalyse observée est en liaison étroite avec l'apparition ou la présence d'une phase solide.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence des impuretés sur la forme des courbes de traction de monocristaux d'aluminium.* Note (*) de M. **Bernard Jaoul**, présentée par M. Pierre Chevenard.

Les courbes de traction de monocristaux d'aluminium raffiné ont une première partie à concavité tournée vers le haut pour toutes les orientations et seuls les glissements secondaires influent sur la forme de la courbe. On obtient des résultats comparables avec les alliages d'aluminium; le glissement facile est plus important et les tensions croissent comme la puissance 2/3 de la concentration en éléments d'alliage.

Nous avons repris avec divers alliages d'aluminium des essais comparables à ceux faits sur l'aluminium raffiné ([1]). Des monocristaux ont été préparés par la méthode de l'écrouissage critique à partir des métaux suivants : Al-Si à 0,2 % ; Al-Cu à 0,4 et 1 % ; Al-Zn à 2, 5 et 7,7 %. Le choix des alliages est limité si l'on veut que les impuretés ne soient pas à l'état précipité et que les tensions de trempe ne masquent pas le phénomène de glissement facile ([2]).

La figure 1 représente les courbes de cisaillement en fonction du glissement pour divers cristaux d'Al-Cu à 0,4 %. Quand la teneur en éléments d'alliage augmente, les débuts de courbe du type arrondi ([1]) sont de plus en plus rares; nous en avons obtenu quelques uns avec l'Al-Cu à 0,4 % mais aucun avec l'Al-Cu à 1 % et les Al-Zn.

Les valeurs du cisaillement à la limite élastique τ_0 et au point d'inflexion τ_i restent constants pour un même métal et nous avons obtenu (en 10^5 dynes/cm^2 ou g/mm^2) :

(*) Séance du 20 juin 1955.

([1]) B. Jaoul et P. Lacombe, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2411.

([2]) R. M. Carlsen et R. W. K. Honeycombe, *J. Inst. Met.*, 83-10, 1955, p. 449.

	τ_0.	τ_i.
Al-Si 0,2 %................	180 ± 10	480 ± 10
Al-Cu 0,4	210 ± 20	680 ± 40
Al-Cu 1,0	390 ± 20	1220 ± 20
Al-Zn 2,0	160 ± 10	400 ± 20
Al-Zn 5,0	270 ± 10	670 ± 20
Al-Zn 7,7	400 ± 20	920 ± 20

Nous avions constaté (³) que pour les polycristaux, la limite élastique et la charge au point de transition variaient comme la puissance 2/3 de la concentration. L'influence des impuretés sur la résistance des monocristaux est comparable (*fig.* 2) mais, comme pour les polycristaux, l'effet de consolidation dépend de l'élément d'alliage : il est plus faible avec le zinc qu'avec le cuivre.

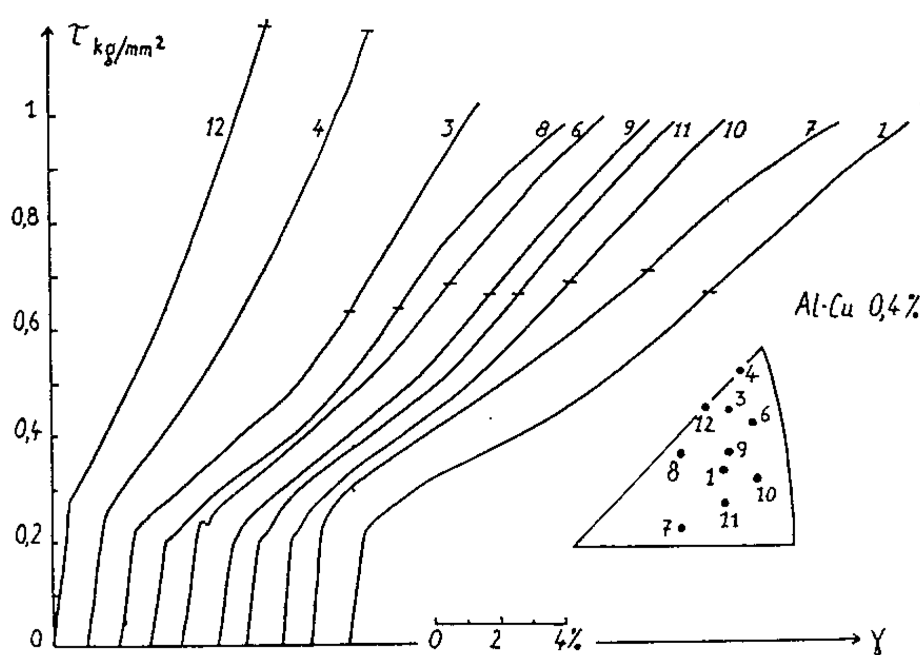


Fig. 1.

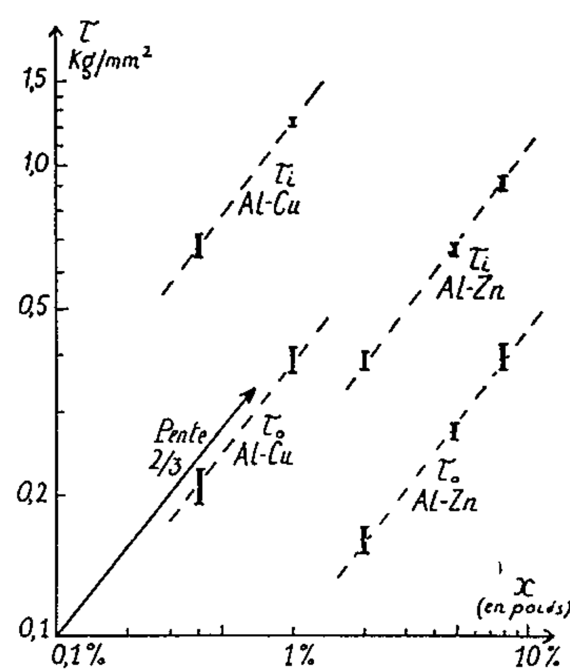


Fig. 2.

Fig. 1. — Al-Cu à 0,4% : Courbes de déformation rapportées au cisaillement τ et au glissement γ dans le plan et la direction de glissement (4).

Fig. 2. — Valeurs des cisaillements à la limite élastique et au point d'inflexion pour les Al-Cu et les Al-Zn.

On peut, à partir de ces résultats, *généraliser la loi de E. Schmid* (⁴) au domaine plastique en l'exprimant sous la forme suivante : *le cisaillement correspondant à des états de déformation comparables* (limite élastique, point d'inflexion) *est indépendant de l'orientation.* Mais, ainsi que nous l'avions observé avec l'aluminium raffiné, les éprouvettes d'orientation voisine de (111) font exception; l'écart par rapport aux autres orientations est d'ailleurs plus important dans les métaux impurs (*fig.* 1).

Les observations micrographiques montrent que la présence d'impuretés diminue l'importance du second système de glissement. On ne peut apercevoir au microscope optique un second système que pour des orientations telles que

(³) B. Jaoul, *Pub. du Minis. de l'Air*, n° 290, 1954, p. 48.

(⁴) E. Schmid et W. Boas, *Kristallplastizität*, J. Springer, Berlin, 1935.

les cisaillements dans deux directions de glissement aient des valeurs voisines. D'autre part, les bandes de déformation sont beaucoup plus rares.

Pour de mêmes orientations, le glissement au point d'inflexion doit donc être plus grand dans les métaux impurs; nous avions trouvé pour l'allongement ε_p au point de transition des polycristaux ([5]) une croissance en fonction de la concentration en atomes dissous x de la forme

$$\varepsilon_p = k x^{\frac{1}{3}}.$$

On trouve un résultat comparable avec les monocristaux

$$\gamma_i = k' x^{\frac{1}{3}}$$

en considérant des cristaux de même orientation.

Le coefficient k' est, comme k, fonction de la nature de l'impureté ([3]) et il est, par exemple, plus faible dans le cas du zinc que dans le cas du cuivre.

On peut aussi écrire

$$\tau_0 = \alpha k' x^{\frac{2}{3}}, \qquad \tau_i = \beta k' x^{\frac{2}{3}}.$$

L'interprétation des résultats obtenus par Rosi ([6]) sur le cuivre et l'argent conduit à des variations du même ordre.

Donc, pour passer de la courbe de traction d'un cristal contenant x_0 % d'un élément d'alliage à celle d'un cristal de même orientation qui en contiendrait x %, on peut considérer que pour arriver à un même état de déformation (point d'inflexion) les glissements sont augmentés dans le rapport $(x/x_0)^{1/3}$, et les cisaillements dans le rapport $(x/x_0)^{2/3}$.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Étude de la coumarine selon la méthode des diagrammes moléculaires.* Note de M. **Isaac Samuel**, présentée par M. Louis de Broglie.

La coumarine, formée d'un cycle aromatique et d'un hétérocycle (δ-lactone $\alpha.\beta$-éthylénique) présente de nombreuses interactions.

V. M. Thakor et N. M. Shah ([1]) ont tenté d'expliquer la réactivité des diverses positions libres et l'influence des substituants. L'importance biologique et pharmacologique des dérivés coumariniques justifiait de faire une étude plus précise des charges dans la coumarine. Nous nous proposons ensuite d'étudier l'hydroxy-8 coumarine dont P. Duquénois et E. Greib ([2]) ont montré l'intérêt

(5) B. Jaoul, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 595.

(6) F. D. Rosi, *J. Metals (Trans.)*, 6-9, 1954, p. 1009.

(1) D'après *Chem. Abstr.*, 42, 1948, p. 4171.

(2) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1354.

comme antibiotique.

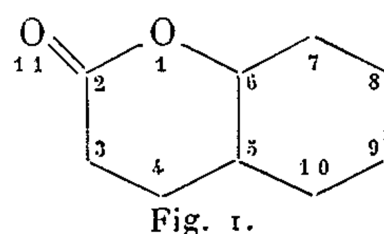


Fig. 1.

1. *Étude théorique.* — Nous avons utilisé la méthode des orbitales moléculaires en négligeant les intégrales de recouvrement. L'équation séculaire a été résolue par le calculateur électronique du Centre National de Calcul Électronique. Les paramètres ont été choisis d'après les calculs de L. E. Orgel, T. L. Cothrell, W. Dick et L. E. Sutton (3).

Pour tous les atomes on a adopté la même valeur α du paramètre coulombien, sauf pour les atomes 1, 2, 6 et 11 (4). Les valeurs adoptées pour ces atomes sont les suivantes :

Atome 1	$\alpha + 3{,}2\,\beta$
» 2	$\alpha + 0{,}52\,\beta$
» 6	$\alpha + 0{,}32\,\beta$
» 11	$\alpha + 2\,\beta$

Similairement, nous avons admis que l'on pouvait prendre des valeurs β égales pour représenter les intégrales de résonance, sauf pour les liaisons : 1-2 ; 1-6 et 2-11.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

Numérotation de l'atome.	Charge.	Numérotation de la liaison.	Indice de liaison.
1	1,7640	2-3	0,5656
2	0,7952	3-4	0,7942
3	1,0895	4-5	0,5102
4	0,8606	5-6	0,5609
5	1,0205	–	–
6	0,9988	6-7	0,6162
7	1,0321	7-8	0,7105
8	1,0083	8-9	0,6663
9	1,0460	9-10	0,7232
10	0,9886	5-10	0,5698
11	1,3970	–	–
TOTAL...	12,0006		

2. *Comparaison aux résultats expérimentaux.* — 1° La nitration se fait sur l'atome 9 (5). C'est, en effet, l'atome du noyau aromatique portant la plus grande charge.

(3) *Trans. Far. Soc.*, 47, 1951, p. 113.

(4) La figure 1 montre la nature du système de numérotation que nous avons adoptée pour les besoins du calcul. On notera qu'elle diffère de la numérotation habituelle.

(5) V. GRIGNARD, *Traité de Chimie Organique*, 11, fasc. II, p. 908-914.

2° L'oxydation par les persulfates se fait également sur l'atome 9 ([5]). Le mécanisme de cette réaction est inconnu. Le résultat s'expliquerait si l'on supposait l'intervention d'ions positifs.

3° L'hydrogénation des liaisons éthyléniques est très difficile, même en présence de palladium, elle se fait sur la liaison 3-4 ([5]). Cette liaison possède, en effet, le plus grand indice de liaison.

4° NaOH ouvre le cycle entre 1 et 2 ([5]). On peut comprendre ce fait en admettant que les ions Na^+ et OH^- viennent réagir sur les sommets respectivement les plus négatif et positif soit en 1 et 2.

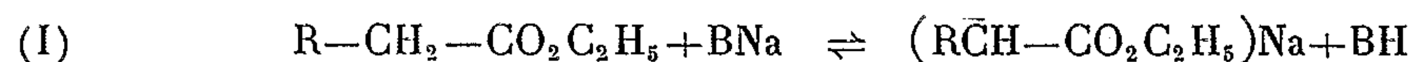
CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude de la préparation des esters oxalacétiques β alcoylés.* Note de M. **Jean Schreiber**, présentée par M. Marcel Delépine.

Emploi de l'hydrure de sodium pour la synthèse des esters oxalacétiques β monoalcoylés et utilisation des combinaisons nickeliques de ces esters pour leur séparation et leur purification.

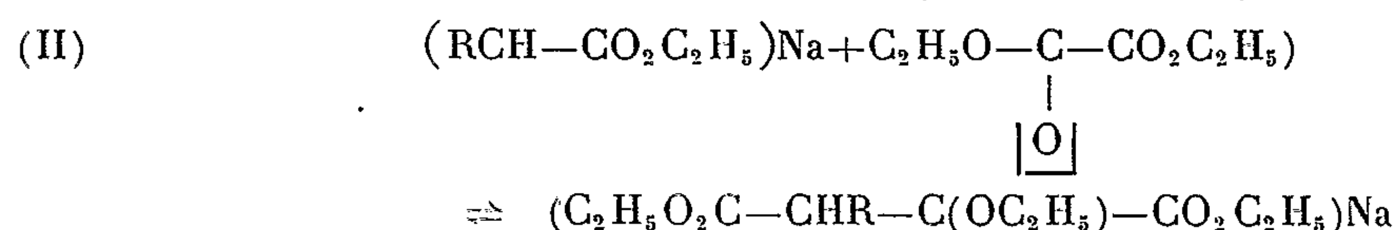
Nous avons poursuivi l'étude de la préparation des esters oxalacétiques β substitués ([1]) par application de la méthode de Wislicenus.

La condensation de l'oxalate d'éthyle avec les esters aliphatiques avait été effectuée par cet auteur et ses élèves à l'aide d'éthylate de sodium et en milieu éther anhydre. Nous avons montré qu'en utilisant comme agent de condensation le triphénylméthyl-sodium la réaction pouvait être généralisée aux esters aliphatiques de poids moléculaire élevé ([2]).

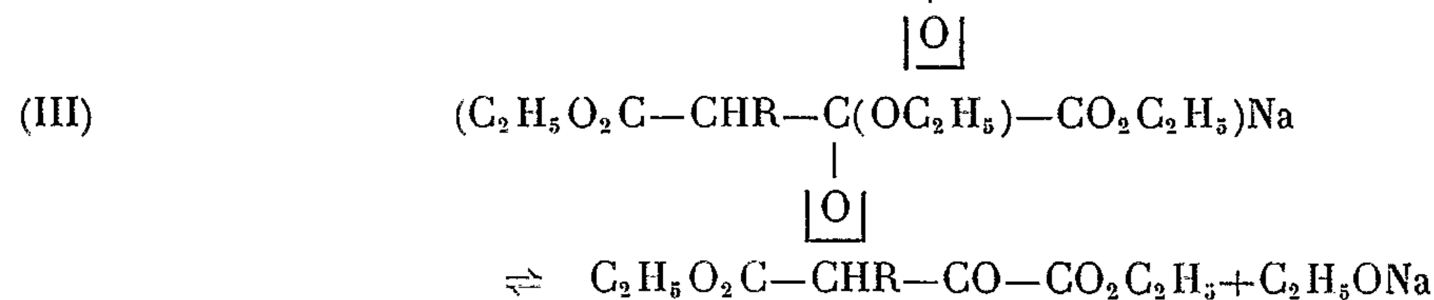
D'une manière générale on peut écrire :

(I) 

$$R{-}CH_2{-}CO_2C_2H_5 + BNa \rightleftharpoons (R\bar{C}H{-}CO_2C_2H_5)Na + BH$$

(II) 

$$(RCH{-}CO_2C_2H_5)Na + C_2H_5O{-}\underset{\underset{|\underline{O}|}{|}}{C}{-}CO_2C_2H_5)$$
$$\rightleftharpoons (C_2H_5O_2C{-}CHR{-}\underset{\underset{|\underline{O}|}{|}}{C}(OC_2H_5){-}CO_2C_2H_5)Na$$

(III) 

$$(C_2H_5O_2C{-}CHR{-}\underset{\underset{|\underline{O}|}{|}}{C}(OC_2H_5){-}CO_2C_2H_5)Na$$
$$\rightleftharpoons C_2H_5O_2C{-}CHR{-}CO{-}CO_2C_2H_5 + C_2H_5ONa$$

La réaction (I) est rendue quantitative si BH est éliminé du champ de la

([1]) *Bull. Soc. Chim. de France*, 19, 1952, p. 61.

([2]) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1037.

réaction et c'est ce qu'a proposé Arne Brandström en éliminant l'alcool formé par distillation azéotropique ([3]).

S. B. Soloway et F. B. La Forge ([4]) ont signalé avoir obtenu d'excellents résultats dans la condensation du caproate d'éthyle avec l'oxalate d'éthyle en utilisant l'hydrure de sodium comme agent de condensation. De cette manière dans la réaction (1) il s'élimine de l'hydrogène et ainsi cette réaction devient presque totale. Cet agent de condensation a d'ailleurs été signalé par R. Clément ([5]) pour l'obtention de l'α-stéarylstéarate d'éthyle et de la stéarone.

Nos essais ont porté sur la condensation de l'oxalate d'éthyle sur les esters caproïque, caprylique, caprique, laurique, palmitique et stéarique, en opérant suivant le procédé décrit par les auteurs américains. A partir du caprate d'éthyle il convient toutefois de maintenir l'ébullition de l'éther pendant toute la durée d'addition de l'ester aliphatique.

L'ester *n*-butyloxalacétique a pu être distillé avec un rendement voisin de 90 %.

Pour isoler les autres esters oxalacétiques du mélange réactionnel contenant un excès d'oxalate d'éthyle et d'ester aliphatique la distillation devient presque impraticable parce que ces composés perdent facilement une molécule d'oxyde de carbone dès 130° en se transformant en esters maloniques correspondants.

Nous avons alors mis au point une méthode de précipitation par leurs complexes du nickel.

Dès 1888 W. Wislicenus ([6]) avait signalé que l'ester oxalacétique était susceptible de donner avec les sels de Cu, Hg, Zn, Mg, Ni et Co des combinaisons métalliques insolubles ou peu solubles dans l'eau. Les combinaisons cuivriques des esters phényl-oxalacétiques et benzyl-oxalacétiques permettent de purifier ces composés fragiles à la distillation ([7]). Mlle Védrine a réussi à isoler le complexe cuivrique de l'ester anisyl-oxalacétique ([8]).

Nous avons tout d'abord essayé d'obtenir les combinaisons cuivriques des esters oxalacétiques préparés. Mais quelles que soient les conditions, la précipitation des complexes cuivriques, nulle pour $R = C_2H_5$ et C_3H_7, n'est que très lente et très incomplète pour $R = C_4H_9$ et une notable fraction de l'ester oxalacétique est perdue par hydrolyse dans le milieu hydro-alcoolique.

Après quelques essais effectués avec les sels de mercure nous nous sommes adressé à l'acétate de nickel avec lequel nous avons obtenu d'excellents résultats. En opérant dans l'alcool à 70° sur le produit brut dont on a préalable-

---

([3]) *Acta Chem. Scand.*, 5, 1951, p. 485.
([4]) *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 2667.
([5]) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 718.
([6]) *L. Ann. d. Chem.*, 246, 1888, p. 306.
([7]) *Ber. d. Deutsch. Chem. Gesell.*, 31, 1898, p. 551.
([8]) *Thèse Université Faculté de Pharmacie de Strasbourg*, n° 616, 1952.

ment éliminé l'oxalate d'éthyle en excès, les rendements en complexe de nickel augmentent avec le poids moléculaire de l'ester engagé et deviennent presque quantitatifs pour l'ester *n*-tétradécyl-oxalacétique.

Ces complexes du nickel colorés en vert, sont très solubles dans le chloroforme; les premiers termes sont solubles dans l'alcool à 95° d'où ils précipitent par dilution; ils sont solubles dans le benzène dans lequel on peut les recristalliser, peu solubles dans l'éther et insolubles dans l'éther de pétrole.

Par acidification de ces complexes et épuisement à l'éther on isole facilement les esters oxalacétiques pratiquement incolores et purs. Nous en donnons les caractéristiques dans le tableau ci-dessous :

R.	N_D^{19}.	D_4^{19}.	R. M. trouvé.	R. M. calculé. Céto.	R. M. calculé. Énol.
C_4H_9	1,4355	1,030	61,89	61,01	61,95
C_6H_{13}	1,4403	1,008	71,13	70,29	71,23
C_8H_{17}	1,4440	0,989	80,37	79,57	80,51
$C_{10}H_{21}$	1,4470	0,975	89,9	88,85	89,79
$C_{14}H_{29}$	1,4510	0,954	108,35	107,41	108,35
$C_{16}H_{33}$	1,4515	0,946	117,4	116,69	117,63
	(21°)	(21°)			

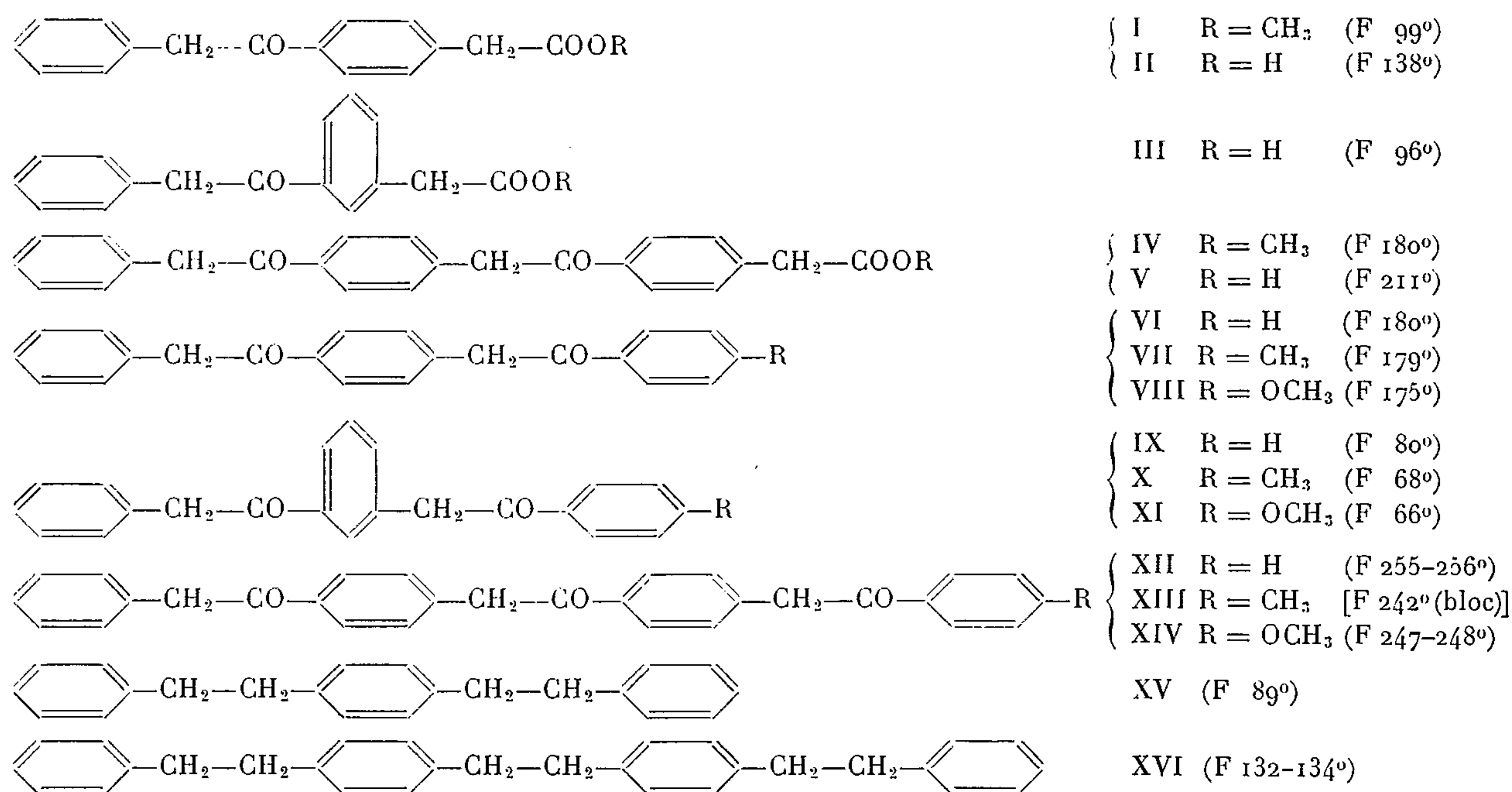
Nous avons distillé tous ces esters ainsi purifiés sous pression très réduite (0,005 mm d'Hg) à température inférieure à 100° et nous n'avons constaté aucun changement dans les constantes des produits distillés. Ainsi donc les complexes du nickel donnent d'emblée des produits purs.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'autocondensation du chlorure de phénylacétyle dans la synthèse de Friedel et Crafts.* Note de MM. **Josef Schmitt**, **Michel Suquet**, **Jean Boitard** et **Pierre Comoy**, présentée par M. Marcel Delépine.

Nous avons constaté que le chlorure de l'acide phénylacétique, si souvent utilisé dans la synthèse des désoxybenzoïnes et qui présente dans sa molécule les deux éléments nécessaires à la réussite de la synthèse de Friedel et Crafts à savoir un groupement chlorure d'acide et un radical aromatique, se condense facilement sur lui-même si on le soumet en solution dans le sulfure de carbone à l'action du chlorure d'aluminium. Cette autocondensation, comme nous l'avons prouvé, se fait de manière prépondérante en position para et, à une échelle plus faible, en position méta. La longueur des chaînes obtenues est directement fonction de la quantité de chlorure d'aluminium utilisée, de la durée de la réaction et de la température. En choisissant des conditions particulièrement brutales on obtient des mélanges dont le comportement rappelle celui des matières plastiques.

Afin d'isoler les premiers termes de cette polycondensation nous avons

interrompu la réaction après un certain temps soit en ajoutant au milieu réactionnel de l'alcool méthylique en excès pour transformer tous les groupes chlorure d'acide encore existants en esters méthyliques (d'où résultent les composés I, III, IV), soit par l'introduction d'un récepteur aromatique usuel en excès (benzène, toluène, anisol) et d'une nouvelle quantité de chlorure d'aluminium qui se combinent à ces mêmes groupes par une deuxième réaction de Friedel-Crafts indépendante de la (ou des) précédente (d'où résultent les composés VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV). La grande stabilité de ces produits nous a permis de les isoler par distillation fractionnée suivie d'une ou de plusieurs cristallisations des différentes fractions. Ils sont tous bien cristallisés; le point de fusion des dérivés à substitution para est nettement supérieur à celui des dérivés méta. Le rendement, enfin, est en fonction inverse de la longueur de la chaîne moléculaire.



I	$R = CH_3$	(F 99°)
II	$R = H$	(F 138°)
III	$R = H$	(F 96°)
IV	$R = CH_3$	(F 180°)
V	$R = H$	(F 211°)
VI	$R = H$	(F 180°)
VII	$R = CH_3$	(F 179°)
VIII	$R = OCH_3$	(F 175°)
IX	$R = H$	(F 80°)
X	$R = CH_3$	(F 68°)
XI	$R = OCH_3$	(F 66°)
XII	$R = H$	(F 255-256°)
XIII	$R = CH_3$	[F 242° (bloc)]
XIV	$R = OCH_3$	(F 247-248°)
XV		(F 89°)
XVI		(F 132-134°)

La constitution des différentes substances a été établie d'une manière certaine : pour les corps I et III par oxydation au permanganate qui conduit à des mélanges d'acide benzoïque et, respectivement, d'acide téréphtalique ou d'acide isophtalique; pour les composés VI et XII (récepteur : benzène) la structure a été établie par une réduction selon Kishner-Wolff qui conduit à des hydrocarbures déjà connus (1) (XV et XVI).

(1) F. Klages, E. Mergenthaler et H. Haury, *Chem. Ber.*, 81, 1948, p. 400.

L'analogie complète des réactions nous permet d'attribuer des structures analogues aux corps VII et XIII (récepteur : toluène), VIII et XIV (récepteur : anisol). Enfin la décarboxylation de l'acide V nous a conduits à un composé identique à VII d'où résulte la double configuration en para du composé IV. L'étude structurale des corps IX, X et XI n'a pas été entreprise puisqu'elle résulte de la structure du corps III étape intermédiaire de leur formation; le rendement plus faible et le point de fusion peu élevé de ces substances correspond aux constatations effectuées avec III.

Tous ces produits nouveaux se prêtent, en dehors de la réduction de Kishner-Wolff, à de nombreuses réactions : oxydation en « polybenziles » suivie de la transposition benzilique des cétones formées, réduction puis déshydratation en « poly-stilbènes », réaction avec un réactif de Grignard conduisant par exemple à des « poly-méthylstilbènes », introduction d'azote, etc. Ces réactions feront l'objet d'études ultérieures.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation d'hydrocarbures anthracéniques.* Note de MM. **Jean Colonge** et **Lucien Bonnard**, présentée par M. Marcel Delépine.

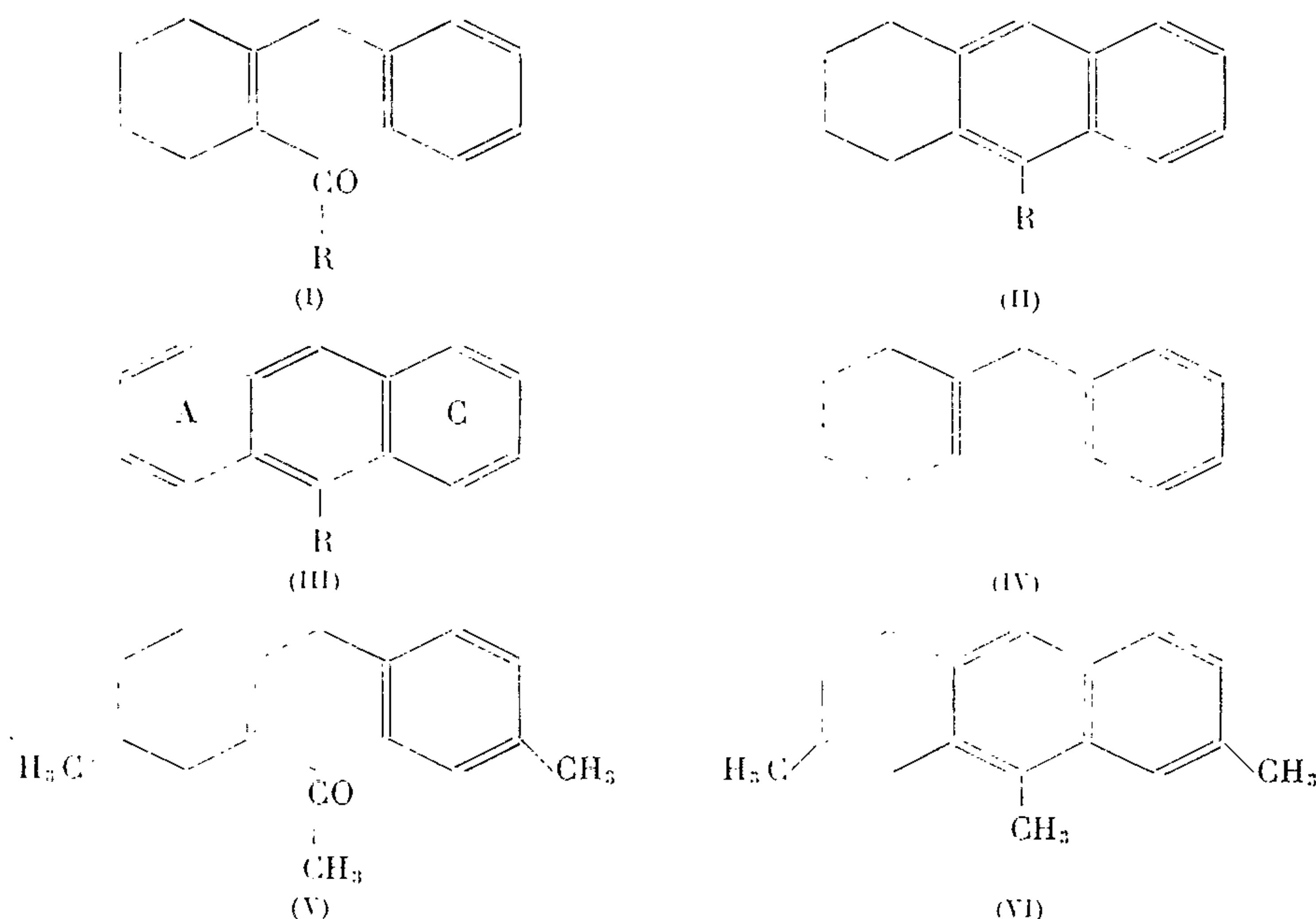
Les acyl-6 tétrahydro-2.3.4.5 diphénylméthanes sont cyclodéshydratés en alcoyl-9 tétrahydroanthracènes; ces derniers sont déshydrogénés en hydrocarbures anthracéniques correspondants.

Désirant simplifier le procédé de préparation d'hydrocarbures anthracéniques signalé par Bradsher (1), Bradsher et Vingiello (2) et Vingiello et Van Hoot (3) qui consiste à provoquer la cyclodéshydratation des *o*-acyldiphénylméthanes, cétones assez peu accessibles, au moyen d'un mélange d'eau, d'acide bromhydrique et d'acide acétique, nous avons soumis à l'action de ce même réactif les *acyl*-6 *tétrahydro*-2.3.4.5 *diphénylméthanes* (I); on obtient ainsi, avec des rendements de 60 à 80 %, les *alcoyl*-9 *tétrahydro*-1.2.3.4 *anthracènes* (II) qui, par déshydrogénation sur soufre conduisent aux *alcoyl*-9 *anthracènes* (III) pouvant être substitués sur les noyaux A et C.

Les cétones (I) sont obtenues par action des chlorures d'acides sur les *tétrahydro*-2.3.4.5 *diphénylméthanes* (IV) en présence de chlorure stannique selon la technique que nous avons antérieurement indiquée (4); rendements 30 à 40 %. Toutefois, au cours de l'action du chlorure d'acétyle sur le diméthyl-4.4′ tétrahydro-2.3.4.5 diphénylméthane, on obtient non pas la cétone attendue (V) mais un mélange renfermant très peu de cétone et princi-

(1) *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 451.
(2) *J. Org. Chem.*, 13, 1948, p. 786; *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 1434.
(3) *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 5070; 74, 1952, p. 4546.
(4) *Bull. Soc. Chim.*, 6, 1939, p. 335; 7, 1940, p. 459; 14, 1947, p. 1001.

palement l'hydrocarbure de cyclodéshydratation, c'est-à-dire le *triméthyl*-2.7.9 *tétrahydro*-1.2.3.4 *anthracène* (VI); dans ce cas, le chlorure stannique agit non seulement comme catalyseur du type Friedel-Crafts, mais aussi comme agent de déshydratation,



La cyclodéshydratation des cétones (I) est faite par chauffage à reflux, pendant 10 à 20 h, avec la quantité juste suffisante du mélange de Bradsher. Enfin, la déshydrogénation des hydrocarbures (II) est effectuée par chauffage prolongé jusqu'à 240° avec la fleur de soufre ; rendement 60 %.

Tous les tétrahydroanthracènes (II) présentent une fluorescence violette ce qui, d'après la règle de Liebermann ([5]), confirme la structure orthoquinoïde du noyau médian ; tous donnent des picrates.

Les hydrocarbures anthracéniques (III) ainsi préparés ont les mêmes points de fusion que ceux déjà connus, ce qui prouve que notre procédé conduit bien à des composés possédant la structure prévue.

Acyl-6 tétrahydro-2.3.4.5 diphénylméthanes (I).

R.	É (°C).	d_4^t.	n_D^t.	Dérivés cristallisés.
CH_3	108/1	1,034/23	1,5517/23	Semicarbazone F 215°
C_2H_5	135/1,5	1,016/23	1,5430/23	Semicarbazone F 172°
n-C_3H_7	147/1,5	1,007/25	1,5319/25	Dinitrophénylhyd. F 153°
iso-C_3H_7....	121/1	1,010/19	1,5320/19	–
tert-C_4H_9 ...	128/1	1,001/20	1,5298/20	–
C_6H_5	169/1,5	–	–	–

([5]) *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, **13**, 1880, p. 913.

Alcoyl-9 tétrahydro-1.2.3.4 anthracènes (II).

Substituants.	É (°C).	F (°C).	Picrate F (°C).
Méthyl-9	124/1,5	46	131
Éthyl-9	142/1,5	36	111
Propyl-9	148/1,5	liquide	100
Iso.propyl-9	140/1,5	liquide	115
Phényl-9	165/1,5	86	114
Triméthyl-2.7.9	150/2	51	142
Diméthyl-2.7 éthyl-9	150/1,5	61	124

Alcoyl-9 anthracènes (III).

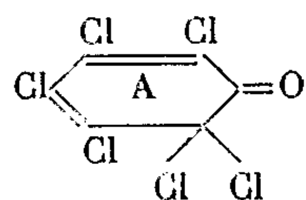
Substituants.	F (°C).	Picrate F (°C).
Méthyl-9	80 (litt. 78-81)	137 (litt. 137)
Éthyl-9	59 (litt. 59)	120 (litt. 120)
Propyl-9	69 (litt. 69-70)	113 (litt. 113-115)
Iso.propyl-9	74 (litt. 75)	107
Triméthyl-2.7.9 (*)	126	143-144
Diméthyl-2.7 éthyl-9 (*)	123	144

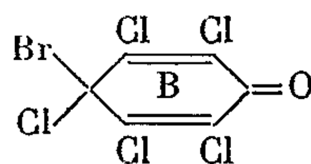
(*) Composés nouveaux.

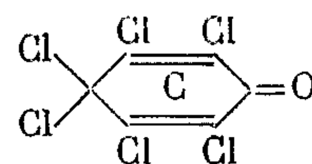
CHIMIE ORGANIQUE. — *La pentachloro-1.2.4.5.6 bromo-6 cyclohexadiène-1.4 one-3, ou soi-disant hypobromite de pentachlorophényle.* Note de MM. **Léon Denivelle** et **Roland Fort**, présentée par M. Marcel Delépine.

Nos travaux antérieurs (1) établissent qu'aucun des produits obtenus jusqu'à ce jour dans la perhalogénation des phénols, n'a la structure d'ester hypochloreux ou hypobromeux. Un Mémoire récent (2) décrivant un soi-disant hypobromite de pentachlorophényle, nous précisons ci-après nos résultats relatifs à la bromocyclohexadiène-1.4 one-3 décrite précédemment (3).

Des Notes précédentes ont montré comment du pentachlorophénate de sodium, par exemple, réagit avec le chlore (4), pour former un dérivé (A) fondant à 51°, et avec le brome (3), pour former un dérivé (B) fondant à 87°, dont la structure est du même type que celle de « l'hexachlorophénol » (C) fondant à 108°, décrit par E. Barral (5)







(1) L. Denivelle et R. Fort, *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 340 et **240**, 1955, p. 2423.
(2) A. H. Shidlovskaya, M. I. Gostev et I. K. Syrkine, *Dokklady Akad. Nauk. S.S.S.R.*, **87**, 1952, p. 101 à 103.
(3) L. Denivelle et R. Fort, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 1550.
(4) L. Denivelle et R. Fort, *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 124.
(5) E. Barral, *Bull. Soc. Chim.*, (3), **13**, 1895, p. 423 et *Thèse*, Paris, 1895.

Or, une publication récente de MM. Shidlovskaya, Gostev et Sirkine ([2]) mentionne l'existence de deux dérivés bromés du pentachlorophénol, isomères de formule globale C_6OCl_5Br, dont la constitution correspondrait d'après l'étude des moment dipolaires, à l'hypobromite de pentachlorophényle pour l'isomère fondant à 87°, et à la bromo-cyclohexadiène-1.4 one-3 (B) pour celui qui fond à 182°.

Cette publication ne précisant ni le mode de préparation, ni les principales propriétés de ces produits, nous apportons des précisions quant aux propriétés du composé (B) préparé par nous ([3]), et qui semble être identique au composé considéré par les auteurs précités comme un ester hypobromeux.

La structure de pentachloro-1.2.4.5.6 bromo-6 cyclohexadiène-1.4 one-3 du produit (B), qui fond à 87°, a été établie par spectrophotométrie. C'est ainsi qu'il présente dans l'ultraviolet, un maximum d'absorption à 265-270 mμ ($\varepsilon = 14000$) comme « l'hexachlorophénol » (λ_{max} 255-260 mμ, $\varepsilon = 21000$), dont la structure para-quinonique est bien établie ([5]). Son spectre d'absorption, est dans l'infrarouge ([6]), très proche également de celui de « l'hexachlorophénol »; dans les deux cas, en effet, les bandes dominantes sont situées à 9,02 et 13,62/75 μ :

« Hexachlorophénol » :	5,91	6,34	(6,48)	–	7,91	–	**9,03**	(9,54)	11,75	12,74	**13,62/75**	14,08
Dérivé (B) :	5,89	6,30	(7,03)	(7,23)	7,87	(8,36)	**9,02**	(9,62)	11,76	12,66 96	13,66/75	14,68

L'isomère décrit, fondant à 182°, ne peut donc avoir la même structure que (B); d'ailleurs, nous n'avons jamais isolé au cours de nos essais de perbromuration du pentachlorophénol, un produit répondant à la formule C_6OCl_5Br qui a ce point de fusion.

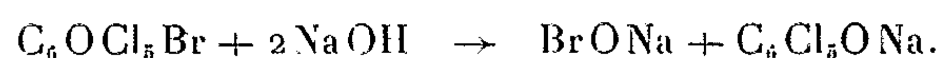
Les propriétés du produit (B), sont proches de celles du « pseudo-hypochlorite » de pentachlorophényle ([4]). Il oxyde quantitativement les iodures alcalins en libérant en milieu acide, deux atomes d'iode par molécule. Il exerce une action exclusivement bromurante sur la plupart des composés organiques, en régénérant le pentachorophénol dont il dérive. Il transforme les alcools primaires en aldéhydes; il se condense, en milieu alcoolique, avec le benzène sulfinate de sodium, en conduisant au benzène sulfonate de pentachlorophényle. Sa condensation avec le pentachlorophénate de sodium, en milieu solvant non polaire, conduit aussi au corps de formule globale $(C_6Cl_5O)_2$, fondant à 177°, dont la constitution répond à une cyclohexadiène-1.5 one-3 complexe ([1]), et non à un peroxyde de pentachlorophényle, structure pourtant

([6]) Étude infrarouge de J. Favre, de l'Institut Français du Pétrole.

retenue par Shidlovskaya, Gostev et Syrkine ([2]), pour un composé préparé par eux, de formule globale $C_{12}Cl_{10}O_2$ fondant à 178°.

Le « pseudohypobromite » de pentachloro-phényle (B), conservé en ampoules de verre scellées, se décompose totalement et spontanément en deux ou trois mois, avec formation de brome et, entre autres, du « pseudoperoxyde » de formule $(C_6Cl_5O)_2$ cité précédemment; cette décomposition paraît être autocatalysée par le brome. En effet, lorsque le « pseudohypobromite » est stocké dans des flacons bouchés avec du liège, capable de fixer le brome au fur et à mesure de sa formation, il se conserve pendant plusieurs années.

Alors que les alcalis caustiques détruisent complètement le « pseudohypochlorite » de pentachlorophényle en donnant des produits non définis, le « pseudohypobromite » est transformé stœchiométriquement dans ces conditions, en pentachlorophénate et hypobromite de sodium :

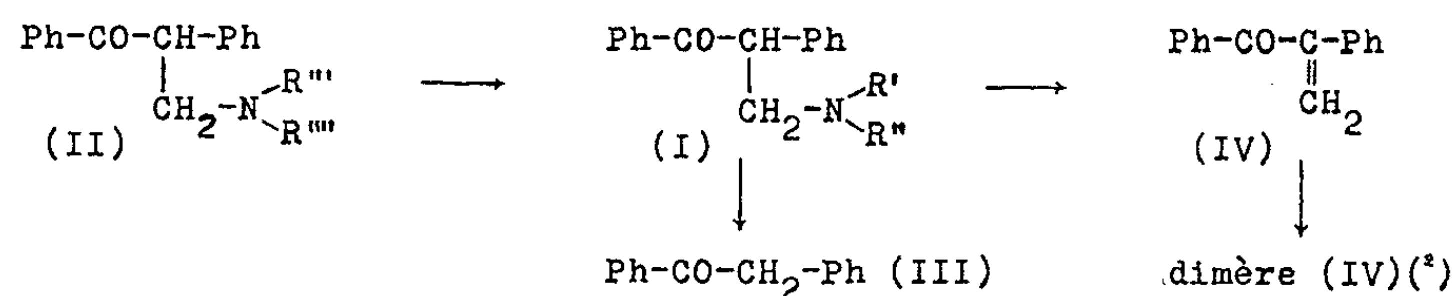


$$C_6OCl_5Br + 2NaOH \rightarrow BrONa + C_6Cl_5ONa.$$

CHIMIE ORGANIQUE. — *Coupure des β-aminocétones* III. *Influence du milieu acide.* Note de Mlle **Henriette Larramona**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'étude de l'action de l'acide chlorhydrique et des halohydrates d'amines sur les β-aminocétones dérivant de la désoxybenzoïne montre que ces composés donnent généralement la réaction de coupure (réaction inverse de l'aminoalcoylation) lorsque l'amine de la fonction aminée est faible.

L'étude de l'action des amines sur les β-aminocétones, dérivant de la désoxybenzoïne (III), ayant contribué à préciser quelques conditions structurales pour lesquelles la réaction inverse de l'aminoalcoylation se manifeste ([1]), nous nous sommes proposé d'étudier le comportement de ces mêmes composés vis-à-vis de l'acide chlorhydrique et des acides faibles tels que les halohydrates d'amines. Cette étude a montré que les β-aminocétones conduisent, suivant la nature de la fonction aminée et suivant la nature du réactif, à trois composés (II), (III) et (IV).



Les différents résultats obtenus à partir des trois β-aminocétones (I*a*), (I*b*) et (I*c*) sont portés dans le tableau ci-après. (Toutes les opérations ont été

([1]) H. Larramona, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 96.

effectuées en milieu alcoolique, à reflux, pendant 12 h, avec trois molécules de réactif pour une molécule de β-aminocétone.)

Réactif $ClH, NH<^{R'''}_{R''''}$	β-aminocétones de départ. $Ph—CO—CH—Ph$ / $CH_2—N(C_2H_5)_2$ (I*a*).	$Ph—CO—CH—Ph$ / $CH_2—NC_5H_{10}$ (I*b*).	$Ph—CO—CH—Ph$ / $CH_2—NH—Ph$ (I*c*).
$ClH, HN(C_2H_5)_2$	β-aminocétone (I*a*)	Dimère (²) β-aminocétone (I*b*) 65 %	Dimère 90 % β-aminocétone (I*c*)
$ClH, NH_2C_6H_5$..........	Désoxybenzoïne 80 % β-aminocétone (I*c*)	Désoxybenzoïne 90 %	Désoxybenzoïne 100 % (³)
$ClH, (C_2H_5)(C_2H_5)N—C_6H_5$...	Cétone éthylénique 20 % β-aminocétone (I*a*)	β-aminocétone (I*b*)	Désoxybenzoïne 75 %
$ClH, (CH_3)(CH_3)N—C_6H_5$....	Cétone éthylénique 25 % β-aminocétone (I*a*)	β-aminocétone (I*b*)	Désoxybenzoïne 65 %
H_2O, ClH 5 %..........	β-aminocétone (I*a*)	β-aminocétone (I*b*)	Désoxybenzoïne 38 % β-aminocétone (I*c*)

On voit, d'après ce tableau, que c'est principalement l'anilinocétone (I*c*) qui se coupe en milieu acide; les deux autres β-aminocétones (I*a*) et (I*b*) ne subissent pas la réaction de coupure directe (⁴).

Nous pensons que le principe de la réversibilité microscopique (⁵), qui implique pour les processus réversibles le passage par le même état de transition, est susceptible d'apporter quelques explications à la différence de comportement de ces trois composés. D'après le schéma suivant qui peut représenter le mécanisme d'aminoalcoylation des cétones en milieu acide (⁶) on voit que la réaction de coupure sera possible si le proton du milieu réactionnel se fixe sur l'oxygène du carbonyle pour donner l'oxo-

---

(²) Dimère identique au produit décrit par J. Matti et P. Reynaud, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, p. 603.

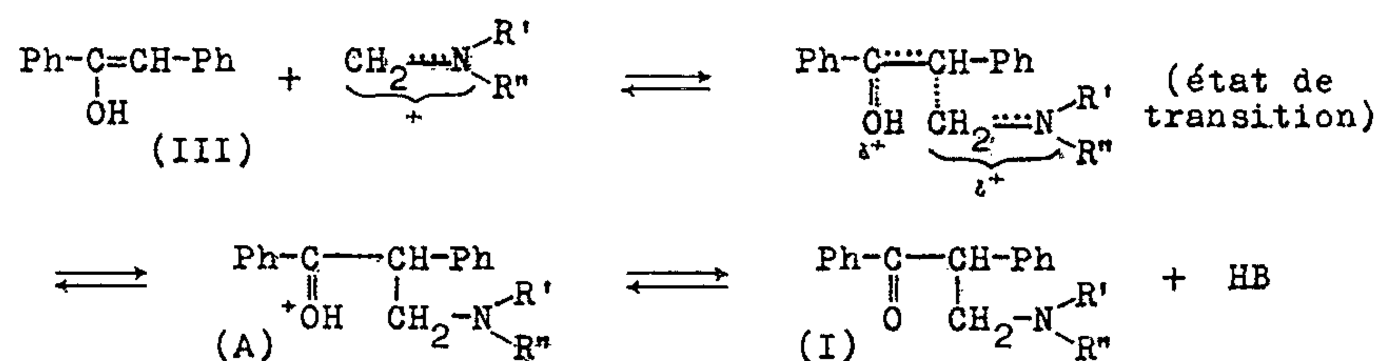
(³) Cette coupure a déja été constatée par J. Matti et P. Reynaud, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2156.

(⁴) La coupure par le chlorhydrate d'aniline de (I*a*) peut s'expliquer aisément. En effet, nous avons pu montrer que ce composé subit avant de se couper une transformation préalable (I*a*) → (I*c*) par échange d'amine. Quant à la coupure de (I*b*) par le même réactif, bien que la transformation (I*b*) → (I*c*) n'ait pas été mise en évidence, nous supposerons, jusqu'à preuve du contraire, que la coupure se fait par un processus analogue.

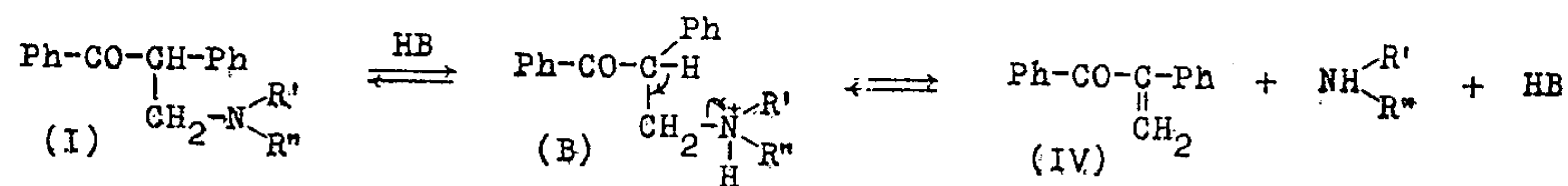
(⁵) P. D. Bartlett, *Gilman's Organic Chemistry*, Wiley, New York, 3, 1953, p. 9.

(⁶) Un mécanisme analogue a été proposé par E. Alexander et E. J. Underhill, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 4014.

nium (A).



Étant donné que le composé (I) présente deux centres basiques : l'azote de la fonction aminée et l'oxygène du carbonyle, en milieu acide, il s'établira une compétition entre ces deux centres susceptibles de se combiner avec les protons H^+. Si l'amine de la fonction aminée est forte, la probabilité de formation de l'oxonium (A) est faible alors que celle de formation du sel (B) est grande. Ce sel ne peut plus donner de réaction de coupure mais peut conduire à la cétone éthylénique (IV) par une réaction d'élimination.



Si l'amine est faible, la probabilité de formation de l'oxonium (A) et partant la probabilité de coupure sera plus grande.

Cette hypothèse a permis de prévoir, en outre, qu'un milieu acide ne serait pas favorable à la réaction de coupure puisque dans ces conditions l'équilibre $\geqslant\overset{+}{N}-H \rightleftharpoons \geqslant N + H^+$ est déplacé vers la gauche. Nous avons constaté, en effet, que le composé (I*c*) ne donne que 38 % de produit de coupure lorsque la réaction est effectuée dans ClH 5 %.

Les exemples de coupure indirecte cités plus haut ([4]) illustrent le rôle primordial joué par le réactif. En effet, ils montrent que dans certains cas les chlorhydrates (d'amines notamment le chlorhydrate d'aniline) ne sont pas uniquement des tampons donneurs de protons mais qu'ils sont susceptibles de transformer par échange d'amine, une β-aminocétone qui ne donne pas la réaction de coupure en une nouvelle β-aminocétone qui se coupe. Tous ces faits apportent quelques précisions sur les conditions structurales et de milieu qui favorisent la réaction inverse de l'aminoalcoylation.

GÉOLOGIE. — *Sur le Dévonien et l'existence de mouvements calédoniens dans la région de Tinerhir.* Note de M. **Jean Hindermeyer**, transmise par M. Gaston Delépine.

La discordance du Dévonien sur le Gothlandien et l'Ordovicien, au flanc Nord du Sarho, traduit des mouvements épirogéniques (sinon des plissements) d'âge calédonien. Deux faciès principaux du Dévonien, l'un terrigène avec récifs locaux, l'autre calcaire à goniatites, permettent d'esquisser une limite des reliefs calédoniens dans le domaine du Sarho et de l'Ougnat.

Le Dévonien affleure sporadiquement sur le flanc Nord du Sarho-Ougnat, au Sud de Tinerhir, et plus à l'Est de Khellil à Tinjdad, soit sur environ 60 km d'Ouest en Est.

Il apparaît sous trois faciès différents *a*, *b*, *c* :

a. Au Sud de Tinerhir : la partie inférieure d'une série schisto-gréseuse, à intercalations de bancs calcaires, avait été partiellement attribuée, avec doute, au Dévonien moyen par L. Clariond (1).

Cette série à pendage Nord est plissée, avec déversements locaux vers le Sud, où des cœurs synclinaux ont livré une faune de Brachiopodes du Dinantien transgressif.

Mais la plus grande partie de la série (puissance totale 250 à 300 m) est dévonienne : schistes et grès qui renferment de nombreuses lentilles calcaires à *Orthoceras* et Polypiers, dont notamment, selon les premières déterminations dues à Mlle Le Maître, le genre *Heliophyllum* (*Heliophyllum halli* ?) du Dévonien moyen.

La base de la série dévonienne, riche en conglomérats à petits galets de quartzites ordoviciens *est transgressive et discordante sur les quartzites ordoviciens à Trinucleus* (Caradoc) du J. Tazouka; elle laisse affleurer localement et ravine des schistes gothlandiens à Graptolites (Wenlock probable) superposés à ces quartzites.

Une telle disposition met en évidence des *mouvements calédoniens*, dont l'âge pourra sans doute être précisé par la suite.

Les anciens reliefs siluriens, envahis ultérieurement par la mer eo ? meso dévonienne, se sont édifiés par mouvements épirogéniques : ils ne livrent pas trace de véritables plissements. Leur destruction explique le faciès particulier (*a*) épicontinental et terrigène) ,de cette série dévonienne.

b. A *Khellil* (20 km à l'Est de Tinerhir), le Dévonien moyen était déjà signalé dans les éléments d'un conglomérat viséen (2), ravinant le Silurien

(1) *in Notes et Mém. Serv. Géol. Maroc*, n° 54, 1942, p. 16.

(2) L. Clariond et H. Termier, *Comptes rendus*, **196**, 1933, p. 1911.

et des calcaires crinoïdiques gris bleu dévoniens (puissance : 40 à 50 m), qui m'ont livré notamment :

Scutellum furciferum, *Favosites* ex. gr. *goldfussi*, *Orthoceras* (ex. gr. *bohemicum* ?) de l'Emsien supérieur ou de l'Eifelien inférieur; *Pinacites jugleri*, *Scutellum* (*Thysanopeltis*) *speciosum*, *Septalaria subtetragona*, *S. microrhyncha*, *Uncinulus parallelepipedus*, de l'Eifelien supérieur; *Manticoceras* ex. gr. *cordatum*, *Eobeloceras* sp., *Tornoceras* sp., cf. *Phacops koeneni* du Frasnien. Le Dévonien moyen est localement récifal avec les genres : *Alveolites*, Cystiphillidés, *Mac Geea* ou *Disphyllum*, *Cladopora* ou *Trachypora*, etc. et *Atrypa* cf. *arimaspus* (déterminations D. Le Maître).

c. Entre Khellil et les calcaires eiféliens signalés 30 km plus à l'Est, à Tinjdad ([2]) deux nouveaux affleurements de calcaires bleus (puissance : 35 à 40 m), au Nord-Ouest du Ras Sdaff, comprennent l'Eifelien, avec *Agoniatites vanuxemi*, *Anarcestes* cf. *lateseptatus*, *Agoniatites* sp., et le Frasnien avec *Beloceras sagittarium* et *Manticoceras* cf. *cordatum* (déterminations D. Le Maître). La base et le sommet de la série étant masqués par le Quaternaire, l'existence du Dévonien inférieur et du Famennien n'est pas exclue. Par contre le Givétien n'est pas représenté : de minces passées conglomératiques et rubéfiées à la base des calcaires frasniens pourraient souligner sa lacune.

L'absence de tout récif à Polypiers indique un approfondissement probable de la mer du Dévonien moyen par rapport au faciès de Khellil.

Paléogéographie. — Les variations entre ces trois faciès du Dévonien au flanc Nord du Sarho-Ougnat permettent, en s'appuyant sur les observations de L. Clariond au Sud de l'Ougnat ([3]), d'esquisser une limite probable des reliefs calédoniens érigés dans ce domaine.

En effet, l'Eifelien localement récifal de Khellil est un pendant atténué des récifs coralligènes eifeliens du flanc Sud de l'Ougnat, dont celui de Ouihalane ([4]) est le mieux connu.

On peut en déduire l'existence d'une zone de hauts fonds anté-eifeliens dont l'axe placé au Sud de la ligne sommitale de l'actuel Ougnat, se serait relevé à l'Ouest dans la partie nord-orientale du Sarho, au Sud de Tinerhir seule région de ce domaine où existent des preuves d'émersion d'âge calédonien.

L'âge de ces mouvements épirogéniques n'est pas encore, nous l'avons dit, défini avec exactitude; ils pourraient ressortir, outre la phase paroxysmale ardennaise, à une phase posthume au cours du Dévonien inférieur.

Par ailleurs, ces preuves locales d'un pli de fond calédonien de faible

---

([3]) L. Clariond, *Notes et Mém. Serv. Géol. Maroc*, n° 62, 1944.

([4]) D. Le Maitre, *Notes et Mém. Serv. Géol. Maroc*, n° 67, 1947.

ampleur, affectant le domaine relativement figé de l'Anti-Atlas, pourraient appuyer l'hypothèse, exposée récemment (5), de l'existence d'une chaîne calédonienne érigée dans le domaine plus plastique du Haut-Atlas.

PALÉONTOLOGIE. — *Observations anatomiques nouvelles sur le genre de Crocodilien* Dyrosaurus *Pomel.* Note de M. **René Lavocat**, présentée par M. Paul Fallot.

Observations portant sur l'anatomie interne de l'arrière crâne, la position des capsules otiques internes et le tracé des sutures.

Le genre *Dyrosaurus* a fait l'objet de descriptions anatomiques détaillées de A. Thévenin (1) et J. Piveteau (2) portant sur le crâne; la dureté de la gangue phosphatée dans laquelle sont conservées les pièces n'a cependant permis aucune étude des structures internes, et d'autre part beaucoup de sutures étaient invisibles sur ces échantillons.

Ce sont précisément ces caractères sur lesquels les nombreux arrière crânes que j'ai découverts au Soudan (3) apportent les meilleures informations. On sait que chez tous les Crocodiliens cette région postérieure est très fortement pneumatisée par les cavités tympaniques et leurs multiples dérivés. Tout cet ensemble est ici conservé aussi bien que sur des pièces actuelles, et des fractures variées facilitent beaucoup l'intelligence de ce réseau. Nous indiquerons ici seulement les points anatomiques les plus remarquables. Les lignes essentielles du plan crocodilien sont observées. On doit noter que les orifices des trompes d'Eustache latérales (B, Fel), de diamètre plus grand que celui de l'orifice médian (B, Fem), sont situés très haut par rapport à lui, et prolongés par une simple gouttière faiblement marquée (chez *Gavialis* ils sont à peu près au même niveau).

En fait ces orifices se présentent comme une simple ouverture latérale des canaux conduisant des cavités tympaniques au canal médian. A la surface du crâne s'ouvrent de chaque côté deux orifices, invisibles dans les pièces des Phosphates, qui sont en communication directe avec les cavités internes. L'un (A, *or*) est situé entre le bord dorsal de chaque tubérosité occipitale, le squamosal et l'exoccipital, à la suture; l'autre (B, *fa*) sur le toit crânien, à la suture entre squamosal, pariétal, supraoccipital et prootique. Celui-ci paraît être l'homologue de l'orifice de l'artère tem-

(5) G. Choubert, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2382.

(1) *Ann. Paléont.*, 6, fasc. 3, 1911, p. 95-108.
(2) *Ann. Paléont.*, 24, 1935, p. 51-71.
(3) R. Lavocat et H. Radier, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1100.

porale des Crocodiliens actuels. Les deux ouvertures sont reliées par un canal qui suit directement le trajet de la suture squamoso-pariétale. L'habituelle liaison supérieure intertympanique est représentée par un canal d'assez fort diamètre débouchant de chaque côté par deux ouvertures distinctes percées l'une dans le prootique, l'autre dans l'exoccipital. Le caractère le plus remarquable concerne les capsules otiques internes.

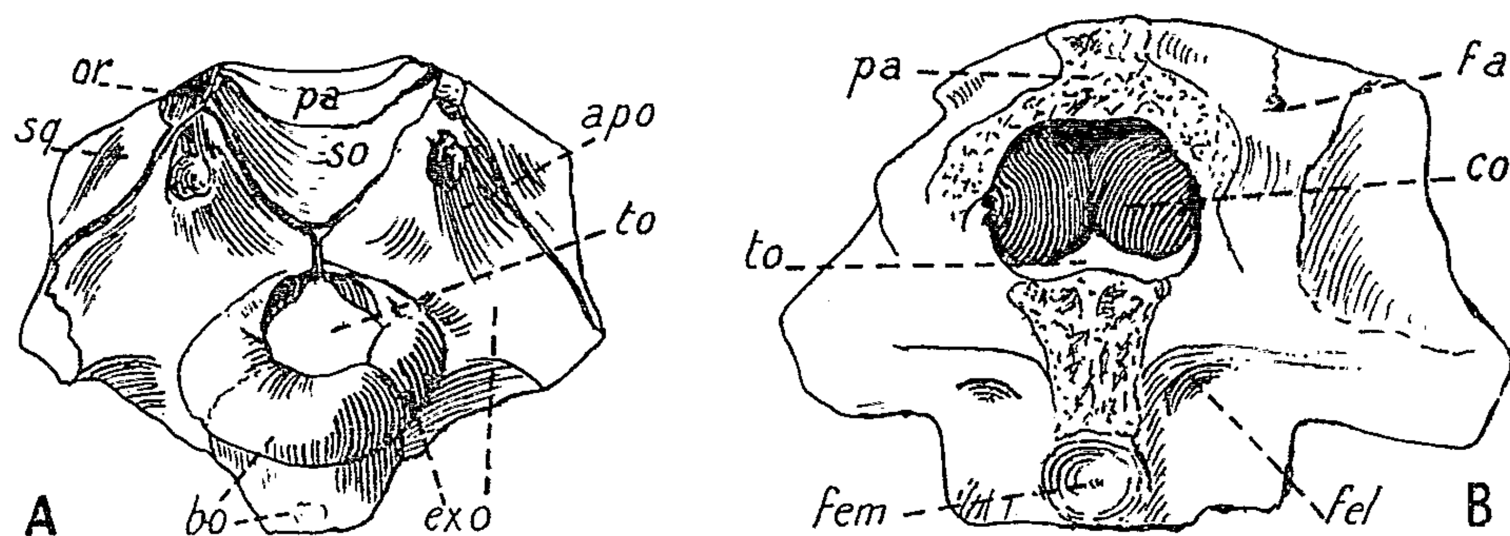


Fig. 1. — *Dyrosaurus*. Arrière crânes. A. Vue postérieure. — B. Vue antérieure. *apo*, tubérosité occipitale *bo*. basioccipital; *co*, capsule otique; *exo*, exoccipital; *fa*. orifice de l'artère temporale; *fel*, trou; eustachien latéral; *fem*, trou eustachien médian; *or*, orifice pariéto-squamosal; *pa*, pariétal; *so*, supraoccipital; *sq*, squamosal; *to*, trou occipital.

Celle-ci (B, *co*) se rejoignent et s'accolent par une large surface dans le plan sagittal. Cette expansion correspond pour elles à un volume considérable. Cette structure n'est signalée, à notre connaissance, dans aucun autre Crocodilien; même chez *Gavialis*, où leur saillie dans la cavité cérébrale est très forte, un vide subsiste entre ces capsules. Grâce à diverses fractures des parois otiques on peut étudier parfaitement le trajet des canaux semicirculaires.

Les sutures sont exceptionnellement bien visibles sur plusieurs arrière crânes. Seules avaient pu être observées jusqu'à maintenant celles du basioccipital avec les exoccipitaux. Elles présentent ici les mêmes caractères. Le supraoccipital (A, *so*), contrairement à ce que l'on pouvait supposer, ne remonte pas sur la face supérieure du crâne. Il reste sur la face occipitale, sur laquelle descend également le pariétal (A, *pa*). Les grandes tubérosités occipitales (A, *apo*) sont formées essentiellement par l'exoccipital (A, *exo*). Cependant le supraoccipital et le squamosal (A, *sq*) entrent chacun pour une faible part dans la constitution de la région basale de ces tubérosités (chez *Gavialis* les petites apophyses que l'on peut observer dérivent du supraoccipital seul).

C'est à l'aplomb de ces tubérosités que se place la sature pariéto-squamosale. Le prootique est bien séparé des os voisins, les sutures très bien marquées; l'épiotique fait absolument corps avec le supra-occipital.

Tels sont les indications nouvelles les plus remarquables que l'on peut

recueillir sur ces échantillons. Leur étude très détaillée, qui est en cours, complétée par celle de nombreux autres éléments du corps recueillis en même temps, et s'ajoutant aux travaux antérieurs, doit faire de ce genre un des mieux connus des Crocodiliens fossiles.

OCÉANOGRAPHIE. — *Sur la présence des acides citrique et malique dans les eaux marines littorales.* Note de M. **Paul Creac'h**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

L'eau de mer contient en dissolution une quantité variable de matières organiques dont les composants sont encore très mal connus. On s'accorde généralement à admettre qu'elles ont une origine végétale. F. Simon ([1]) signale que certaines Chlorophycées du Bassin d'Arcachon peuvent, en quelques heures, céder au milieu ambiant des matières organiques représentant jusqu'à 35 % de leur poids frais. Ce phénomène n'est pas uniquement limité aux Chlorophycées. A l'époque de la maturité des réceptacles, par exemple, des Fucus cèdent au milieu ambiant une telle abondance de matières organiques que l'eau prend localement une consistance légèrement gluante. Il est enfin certain que la mort des Algues a pour corollaire le passage de molécules organiques dans l'eau de mer.

Il est donc normal d'y rechercher, entre autres substances, les acides citrique et malique, qui sont des constituants normaux des Algues marines ([2]), ([3]).

La méthode analytique utilisée est la suivante : 6 à 10 l d'eau de mer acidifiée par 3 à 5 cm³ HCl 10 N, sont concentrés jusqu'à l'apparition d'un dépôt cristallin. On précipite alors les sulfates par une solution saturée de $BaCl_2$ dans l'eau distillée en s'arrangeant pour en verser un excès de 2 cm³ environ. Le précipité séparé et lavé par centrifugation est rejeté. Les liquides recueillis sont neutralisés à pH 9 par NH_4OH et additionnés d'éthanol absolu de façon que le titre final soit de 72° alcooliques. Après un séjour de 6 h en glacière les acides citrique et malique sont précipités quantitativement sous forme de sels de Ba ([4]). Rassemblés puis lavés à l'alcool, ils sont mis en suspension dans 250 cm³ d'eau distillée. On en évapore 200 cm³ afin de chasser toute trace d'alcool.

Les acides organiques libérés par l'acide sulfurique dilué sont oxydés par MnO_4K N/150 dans les conditions précisées par Peynaud ([4]) pour le dosage de l'acide malique. On obtient un distillat contenant un mélange

([1]) E. Simon, *Bull. Sta. Biol. Arcachon*, 30, 1933, p. 297.

([2]) P. Creac'h, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1043.

([3]) P. Creac'h, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2253.

([4]) E. Peynaud, *Ann Chim. Anal.*, 28, 1946, p. 128.

d'acétaldéhyde et d'acétone provenant respectivement des acides précités. Le volume de ce distillat sera ramené à 12 cm³ par une nouvelle distillation.

Sur une prise d'essai de 4 cm³ on dose l'acétaldéhyde par la méthode de Fromageot et Heitz ([5]). Sur le reste du distillat l'acétone est évaluée iodométriquement après purification ([4]).

TABLEAU I.

Acides citrique et malique des eaux littorales atlantiques.

N°.	Lieu du prélèvement.	Date.		Acide citrique (mg/l).	Acide malique (mg/l).
1.	Porspoder............	6 décembre	1953	0,145	0,277
2.	»	9 mai	1955	0,025	0,056
	Bassin d'Arcachon :				
3.	Chenal d'Eyrac (*).....	22 avril	1955	0,065	0,028
4.	Gujan-Mestras (**).....	13 mars	1955	0,090	0,164
5.	«	20 »	»	0,084	0,186

(*) Au milieu du Bassin à 10 km de l'océan.
(**) Bassin fermé eommuniquant par une vanne avec la mer.

L'oxydation permanganique en milieu acide fournissait respectivement pour les échantillons 3, 4 et 5 les chiffres de 2,3, 11,8 et 11,4 mg de matières organiques exprimées en oxygène. Les acides citrique et malique ne représentent donc qu'une faible partie des corps organiques oxydables dans ces conditions.

Il semble que l'acide citrique de l'eau de mer puisse être, pour une certaine part, d'origine animale.

En effet, si l'on analyse comparativement l'eau intervalvaire de *Gryphæa angulata* Lmk. dont des millions d'individus sont parqués dans le Bassin d'Arcachon, et l'eau de mer environnante, on trouve les résultats suivants pour les mêmes huîtres à l'âge de 19 puis 24 mois :

TARLEAU II.

Date.	Milligrammes d'acide citrique par litre d'eau de mer.	par litre d'eau intervalvaire.	dans l'eau intervalvaire de chaque huître.
14 février 1952.........	0,14	6,77	0,045
26 juillet 1952.........	0,044	12,7	0,1

Le prélèvement a été fait immédiatement sur des lots de 100 individus, sitôt après leur ramassage sur un parc venant d'être exondé à marée descendante.

([5]) C. FROMAGEOT et P. HEITZ, *Mikrochimica Acta*, 3, 1938, p. 52.

Rien ne prouve encore que les tissus de l'huître immergée depuis un certain temps déversent de l'acide citrique dans l'eau qu'elle filtre et rejette. Il faut cependant admettre qu'il en sera ainsi au moment où, après une durée, même brève, d'exondation, le mollusque reprendra sa vie normale sur un parc de la zone des marées.

Enfin, les acides citrique et malique sont présents dans la couche superficielle de la vase déposée à Gujan-Mestras et constamment surmontée de 40 cm^3 d'eau, aux taux respectifs de 0,057 et 0,002 mg/kg.

Des analyses de l'eau surnageante (n°s 4 et 5 du tableau) effectuées à une semaine d'intervalle ne présentent pas de variation permettant, dans le cas présent, d'envisager les microflore et microfaune de la vase comme source de ces acides pour l'eau de mer.

En conclusion, chacune des analyses effectuées sur les eaux littorales atlantiques a permis d'y caractériser les acides citrique et malique, à des taux très faibles et variables, allant de $0,075 . 10^{-7}$ à $0,13 . 10^{-7}$ mol/l pour le premier et de $0,20 . 10^{-7}$ à $2,08 . 10^{-7}$ mol/l pour le second.

Si les Algues marines paraissent en être la principale source, l'apport d'acide citrique dû à d'importantes concentrations de Lamellibranches en certains points, tels le Bassin d'Arcachon, n'est pas négligeable.

MÉTÉOROLOGIE. — *Sur la congélation spontanée de l'eau surfondue.*

Note de Mlle **Maud Bayardelle**, présentée par M. André Danjon.

L'étude de la température de congélation de l'eau surfondue permet de calculer l'énergie interfaciale du système glace-eau surfondue. La valeur déduite de l'expérience s'accorde assez bien avec la valeur trouvée par un autre auteur par une voie entièrement théorique.

Dans une Note précédente ([1]) nous avons signalé que la température de congélation spontanée des gouttes d'eau surfondue diminuait en fonction du temps. Cette température tend cependant vers une limite, et au bout de plusieurs mois pendant lesquels une expérience de congélation était faite chaque jour, elle ne manifeste plus que des fluctuations autour d'une valeur moyenne bien définie.

Pour un ensemble de gouttes dont le volume est de l'ordre de 0,05 cm^3, cette température moyenne s'est stabilisée à — 33°,5. Il faut entendre par là que le refroidissement étant effectué à une cadence d'environ 0,05 degré/mn, la congélation apparaît à cette température à $\pm$ 0,6°C près, c'est-à-dire entre les limites extrêmes de — 32°,9 et — 34°,1.

On sait que D. Turnbull et J. C. Fisher ([2]) ont exprimé le nombre G de

([1]) M. Bayardelle, *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 988.

([2]) *J. Chem. Phys.*, **17**, 1949, p. 71.

germes formés par seconde et par centimètre cube en fonction de la température, par la relation

$$G = \frac{n\mathrm{KT}}{h} e^{-\frac{\Delta U + \Delta F}{\mathrm{KT}}},$$

où n est le nombre de molécules par centimètre cube, K la constante de Boltzmann, h la constante de Planck, T la température absolue, ΔU l'énergie d'activation d'auto-diffusion moléculaire dans le liquide, et ΔF l'énergie de formation d'un germe cristallin.

ΔU peut être déterminé à l'aide de la viscosité d'après la relation

$$\mathrm{Log}\,\eta = \mathrm{Log}\,A + \frac{\Delta U}{\mathrm{KT}}.$$

Cette relation n'est cependant pas rigoureuse, et l'on trouve que ΔU varie avec la température. En extrapolant la variation de ΔU en fonction de T, connue seulement expérimentalement jusqu'à — 10° C, on trouve $\Delta U = 5.10^{-13}$ C. G. S. à — 35° C.

ΔF s'obtient par une équation établie par J. Frenkel [3]

$$\Delta F = \frac{4}{3}\frac{\omega T_0^2}{\rho^2 L^2}\frac{\sigma^3}{\left(\mathrm{Log}\,\frac{T_0}{T}\right)^2},$$

où ω est un facteur numérique dépendant de la forme du cristal, pris égal à 23 d'après Mason [4]; ρ, la densité du liquide; L, sa chaleur latente de fusion; T_0, la température de fusion et σ l'énergie interfaciale de la glace par rapport à l'eau surfondue.

Cette dernière n'a pas été mesurée directement, mais B. J. Mason [4] a pu l'évaluer théoriquement de façon approximative à 22 C. G. S. Nous nous sommes proposé de déterminer σ d'après les résultats expérimentaux exposés ci-dessus, qui donnent de façon précise la température de congélation spontanée d'un volume d'eau connu.

Puisque la goutte de 0,05 cm³ ne gèle jamais avant — 32°,9, c'est qu'à — 32°,8 sa durée de persistance à l'état liquide est supérieure au temps nécessaire dans nos expériences pour abaisser la température à — 32°,9 c'est-à-dire 2 mn. De même puisqu'elle est toujours gelée à — 34°,1, c'est qu'à — 34°,0 cette durée est inférieure aux 2 mn nécessaires pour abaisser la température de 0°,1.

Ainsi, dans le volume de 0,05 cm³ il se forme, à — 32°,8 moins d'un germe en 120 s et à — 34°,0 au moins un germe dans le même temps.

---

(3) *Kinetic theory of liquids* (Oxford Clarendon Press, 1946, p. 373).

(4) *Quart. J. Met. Soc.*, 78, 1952, p. 22.

On a donc :

$$\text{à } -32°,8 : \quad G < \frac{1}{6}\ \text{germe/s/cm}^3,$$

$$\text{à } -34°,0 : \quad G > \frac{1}{6}\ \text{germe/s/cm}^3,$$

ce qui conduit à une limite supérieure et à une limite inférieure de σ, qui sont d'ailleurs très voisines par suite de la variation extrêmement rapide de G en fonction de σ, qui intervient sous la forme d'un facteur en $e^{-\sigma^3}$: $18,8 < \sigma < 19,4$ (C. G. S.)

Cette valeur est un peu inférieure à celle que Mason avait trouvée par voie théorique, cependant l'incertitude qui s'introduit nécessairement dans la détermination théorique ne permet pas, comme l'a fait remarquer Mason lui-même, d'espérer une connaissance exacte de σ. La valeur expérimentale donnée ci-dessus paraît plus exacte, dans la limite naturellement où l'équation de Turnbull et Fisher est applicable.

PHYSIOLOGIE. — *L'action ostéogène de l'acide glycolique et ses conséquences.* Note de M. **Paul Fournier**, présentée par M. Robert Courrier.

L'acide glycolique possède le grand pouvoir ostéogène que sa qualité de précurseur de glycocolle permettait de prévoir. Cet acide semble devoir être considéré comme le premier terme d'une série de composés structuraux.

L'étude de l'influence des glucides sur l'utilisation du calcium nous a conduit à les classer en glucides énergétiques, peu actifs, et en glucides de structure dont l'efficacité sur l'ossification se traduit par le taux élevé de l'utilisation calcique [1]. L'examen de leur configuration nous a permis de supposer que les glucides de structure interviennent dans le métabolisme de l'os comme précurseurs de glycocolle [2]. S'il en est ainsi, l'acide glycolique, dont la qualité de précurseur de glycocolle a été confirmée [3], doit, par son pouvoir ostéogène, permettre à l'animal de mieux utiliser le Ca de sa ration.

Des rats albinos de 50 g sont répartis en lots de six animaux. Ceux du lot I reçoivent un régime de composition centésimale suivante : amidon, 81,5; caséine, 4; huile d'arachide, 8; levure sèche, 3; mélange salin, 3; O_2Ti, 0,5. Le régime des rats des autres lots ne diffère du précédent que par la substitution, à une proportion équivalente d'amidon, de 10 % de lactose (lot II) ou de 1,5 % d'acide glycolique (lot III). Dès le troisième

(1) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 718.

(2) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1364.

(3) F. Chao, C. Delwiche et D. Greenberg, *Biochim. Biophys. Acta*, 10, 1953, p. 103.

jour d'expérience, les fèces et les urines sont collectées séparément; leur teneur en Ca est déterminée. Les poids journaliers moyens de Ca ingéré et retenu, les coefficients d'utilisation correspondant à ces valeurs sont consignés dans un tableau.

Lot.	Régime.	Ca (en mg par jour) ingéré.	Ca (en mg par jour) retenu.	Coefficient d'utilisation (%).
I.............	Témoin (amidon)	41	10,8	26
II.............	Lactose 10 %	38	17,15	45
III............	Acide glycolique 1,5 %	39,1	17,3	44

Le taux d'acide glycolique a été choisi conformément à notre hypothèse selon laquelle les glucides de structure interviennent dans le métabolisme osseux par l'intermédiaire d'une molécule dicarbonée ([2]). Ainsi le régime renfermant 1,5 % d'acide glycolique devait avoir sensiblement le même effet physiologique que celui contenant 10 % de lactose. L'expérience montre que, dans ces conditions, l'acide glycolique et le lactose améliorent dans une même mesure l'utilisation calcique.

Quelles sont les raisons et les conséquences de l'action ostéogène de cet acide ? Nous avons pensé que le squelette, dont le développement doit être subordonné à la formation de son principal composant protidique, offre un bon moyen naturel d'envisager la genèse du glycocolle. L'osséine renferme 25 % de glycocolle; l'acide glycolique donne du glycocolle ([3]). Il semble donc raisonnable de rapporter le pouvoir ostéogène de l'acide glycolique à sa qualité de précurseur de glycocolle. La question des origines métaboliques de cet acide aminé n'est pas pour autant résolue puisque les conditions de la formation endogène de l'acide glycolique ne sont pas connues.

Le fait que le Rat n'a pas de besoin spécifique de glycocolle peut indiquer que cet acide aminé prend naissance dans le cours de l'utilisation des glucides énergétiques. Chez l'animal en équilibre de poids, la quantité d'os formée est en effet proportionnelle à la quantité ingérée d'un régime essentiellement glucidique ([4]). Contre cette conception, retenons que les acides acétique et lactique ne donnent pas de glycocolle, et que l'acide pyruvique n'en fournirait que par une voie détournée ([3]).

Ces faits ne s'opposent que si les glucides suivent une seule voie d'utilisation, celle de l'énergie. Cette notion classique n'est pas très satisfaisante, certains composés n'ayant pu trouver leur place dans le cycle énergétique, l'acide glycuronique par exemple, pourtant si proche du glucose. Mais surtout, nous avons individualisé un groupe de glucides de structure, groupe déjà si nombreux que le métabolisme énergétique nous apparaît, malgré

([4]) L. Randoin, P. Le Gallic et P. Fournier, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 230.

son intensité, comme un mode d'utilisation, fondamental certes, mais assez particulier. Nous devons supposer que pour un glucide donné, il y a lieu de considérer deux voies d'utilisation, l'une énergétique qui d'un hexose fait deux trioses, l'autre structurale qui ne passe pas par ce stade et qui, plus ou moins immédiatement, fournirait une molécule à deux carbones. Notons, en faveur de ce bimétabolisme, que l'action des glucides de structure à l'égard de l'ossification semble de même nature que celle des glucides énergétiques, mais elle est beaucoup plus intense.

L'effet favorable de l'acide glycolique sur l'ossification nous permet de penser que cet acide, précurseur de glycocolle, est cette molécule dicarbonée. C'est conférer un bien grand intérêt physiologique à un corps dont on sait seulement qu'il est présent dans les tissus ([5]), et que, selon des hypothèses, il se formerait au cours de l'utilisation des pentoses ([3]), origine qui s'accorderait bien avec nos observations du rôle structural de ces oses ([4]). Mais surtout, l'acide glycolique est le composé le plus simple qui apparaît dans les premiers instants de la photosynthèse et sa présence inattendue n'a pu trouver d'explication dans la ligne de la genèse des glucides énergétiques ([6]). Serait-il le premier terme d'une série métabolique de structure ?

ÉLECTRO-PHYSIOLOGIE. — *L'activité électrique des différents tissus du cœur de Chien. Obtention de réponses atypiques.* Note de MM. **Édouard Coraboeuf**, **René Distel** et **Jacques Boistel**, présentée par M. Léon Binet.

Des préparations de cœur de Chien en survie présentent, lorsqu'elles sont en bon état physiologique, une activité électrique différente selon qu'il s'agit de tissu conducteur, de myocarde auriculaire ou de myocarde ventriculaire. Mais, dans certaines conditions, il est possible d'obtenir sur l'un de ces tissus, des réponses présentant des particularités habituellement caractéristiques d'un autre.

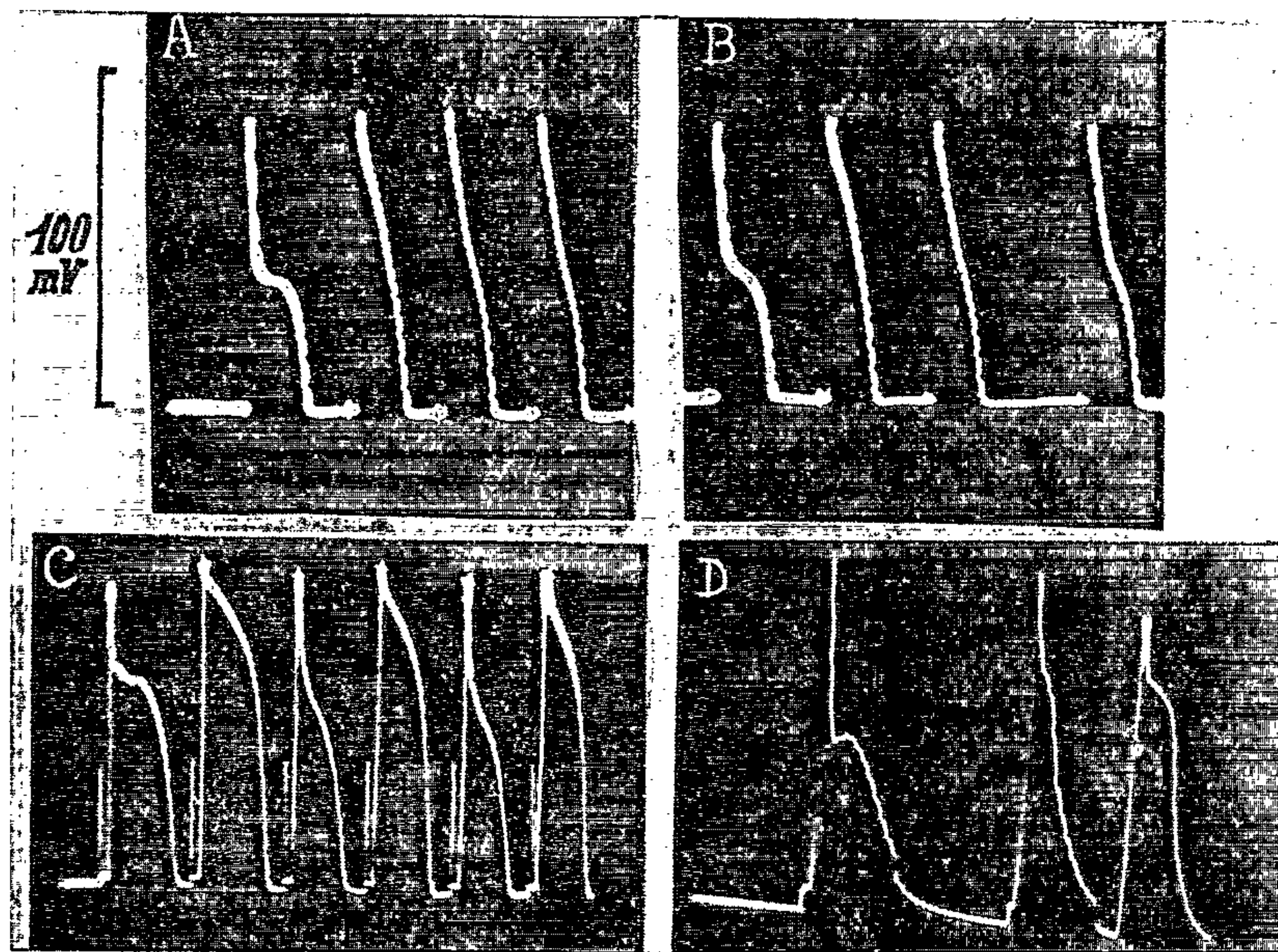
Nous avons récemment décrit ([1]), les différentes phases de l'activité électrique cellulaire du cœur de Chien et montré quelles différences apparaissent, à l'état normal, dans les tracés correspondant au tissu conducteur, au tissu myocardique ventriculaire et au tissu myocardique auriculaire. Nous avons signalé que les différences les plus caractéristiques (à côté de l'existence d'une dépolarisation lente diastolique dans le cas du tissu conducteur en activité spontanée) portent sur l'amplitude, la durée et le décours du plateau.

([5]) P. Bernard et C. Grebus, *Méd. trop.*, 11, 1951, p. 885.

([6]) L. Schou, A. Benson, J. Bassham et M. Calvin, *Physiol. Plantarum*, 3, 1950, p. 487.

([1]) E. Coraboeuf, R. Distel et J. Boistel, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1927.

Par contre, l'ampleur de la phase initiale de dépolarisation (amplitude de la pointe ou « Spike ») et la valeur du potentiel de membrane demeurent sensiblement constantes dans les différents tissus normaux. Nous exposons, dans la présente Note, comment, dès que l'on s'écarte des conditions physiologiques, apparaissent des aberrations du tracé électrique de l'activité cardiaque portant principalement sur l'amplitude et le décours du plateau et de façon moins nette sur la durée de ce même plateau ou sur l'amplitude de la pointe.



Potentiels cellulaires atypiques de préparation de tissus myocardique ventriculaire légèrement fatigué A, B et C, et de tissu conducteur intoxiqué par l'adrénaline D.

Sur des préparations de ventricule légèrement fatiguées et stimulées électriquement, nous avons obtenu, dans certains cas mais pas dans tous, des enregistrements du type de la figure 1 A. Il s'agit de préparations de myocarde ventriculaire pur, c'est-à-dire ne contenant pas de fragments de tissu conducteur capables d'imposer à l'ensemble une activité spontanée. La préparation est donc normalement silencieuse. Une première stimulation provoque, dans ces conditions, une réponse dont le plateau est de faible amplitude et dont la pointe apparaît de ce fait bien individualisée, quoique un peu moins ample que les suivantes du fait sans doute d'une phase ascendante moins rapide. On reconnaît là un potentiel d'action du type « fibre de Purkinje ». Les stimulus suivants donnent, au contraire, des réponses à plateau beaucoup plus ample et moins durable (0,38 au lieu de 0,48 s), de type nettement « musculaire ». Ces réponses sont, dans le cas présent,

intermédiaires entre le type auriculaire et le type ventriculaire, au lieu d'être typiquement ventriculaires, ce qui indique que la préparation n'est pas dans un état physiologique parfait. Cette opinion est confirmée par l'amplitude relativement faible des potentiels d'action (90 mV au lieu de 120).

Dès que l'intervalle entre deux stimulations augmente, l'amplitude du plateau diminue à nouveau (*fig.* 1 B) et l'on retombe sur le type « tissu conducteur ». Tout se passe, dans le cas présent, comme si un premier potentiel d'action rendait possible, pendant un certain temps, l'apparition de réponses ultérieures plus voisines de la normale. L'inactivité, au contraire, paraît plonger le tissu dans un état réactionnel beaucoup moins parfait.

Sur d'autres préparations, il a été possible d'enregistrer des alternances régulières de réponses de type « tissu conducteur » et « myocarde ventriculaire » (*fig.* 1 C), sauf en ce qui concerne la durée du plateau.

Enfin, sur des fibres de Purkinje soumises à l'action de l'adrénaline et stimulées à fréquences variables, nous avons parfois enregistré des groupes complexes de réponses analogues à celui représenté figure 1 D. Dans cet exemple, le premier potentiel est du type « tissu conducteur », le second du type « myocarde auriculaire », et le dernier se rapproche du type « ventriculaire ».

Le fait le plus apparent paraît être la notable labilité du plateau dont l'importance physiologique est jusqu'ici assez peu expliquée. Ce plateau qui maintient pendant toute la durée de la contraction le degré maximum de dépolarisation, s'oppose à toute tentative de tétanisation du muscle cardiaque.

Il est très vraisemblable que le comportement ci-dessus, qui témoigne d'une certaine plasticité fonctionnelle des tissus, est lié aux différents processus de récupération consécutifs à toute réponse tissulaire et que l'instant où survient le stimulus par rapport à ces processus détermine, au moins en partie, l'allure de la réponse suivante. Des études actuellement en cours permettront d'apporter quelques précisions à ce sujet.

EMBRYOLOGIE. — *Importance du mésoderme dans la morphogénèse de la nageoire dorsale de* Salmo. Note de M. **Yves François**, présentée par M. Louis Fage.

Dans une Note précédente [1], j'ai décrit la mise en place des matériaux mésodermiques de l'ébauche de la nageoire dorsale de la Truite. J'ai attiré l'attention sur le fait que, tandis que la portion latérale des somites est

---

[1] *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 2442.

déjà nettement différenciée en fibres musculaires, leur région dorsale forme une calotte indifférenciée à partir de laquelle prolifère successivement :

a. le *mésenchyme primaire* qui est à l'origine du squelette dermique de la nageoire;

b. les *bourgeons musculaires*, qui donneront la musculature de la nageoire, ou au moins les muscles principaux, les érecteurs;

c. le *mésenchyme secondaire*, à partir duquel se formera l'endo-squelette.

Il était intéressant d'essayer de rechercher expérimentalement quel pouvait être le rôle respectif de l'épiderme d'une part, des différents matériaux d'origine mésodermique, d'autre part, dans le déclenchement et dans le déroulement de la morphogénèse.

Sur des embryons de différents âges j'ai pratiqué des ablations de la portion périphérique de l'ébauche, sur toute sa longueur mais à des niveaux variés.

1° Sur un embryon de *Salmo fario* d'environ 22 jours l'ébauche de la dorsale est constituée par le blastème pair de mésenchyme primaire dans le repli épidermique. Aucune trace des bourgeons musculaires n'est encore visible; ils n'apparaîtront sur les témoins que 24 ou 48 h plus tard. Si l'ablation se fait par une incision passant assez haut, qui laisse une partie — même minime — du mésenchyme, on aura, après une cicatrisation rapide, régénération de la partie distale du repli. En 12 à 15 jours l'ébauche de nageoire aura repris un aspect et des dimensions comparables à celle des témoins. Et finalement l'alevin — à la résorption de la vésicule vitelline — sera pourvu d'une nageoire tout à fait normale.

Mais le mésenchyme primaire est indispensable à cette réparation et s'il est totalement enlevé, c'est-à-dire si l'incision passe au-dessous du mésenchyme, presque au ras des somites, il n'y a aucune régénération du repli et l'alevin sera totalement privé de nageoire dorsale, aussi bien des parties internes que du repli externe avec son squelette dermique. L'ablation totale du mésenchyme primaire (et de l'épiderme qui le recouvre) non seulement entraîne la déficience totale des parties (exosquelette) qu'il édifie au cours du développement normal, mais elle empêche en outre la mise en place des matériaux des autres parties (musculature et endosquelette).

On peut donc dire que la portion distale de l'ébauche (comprenant épiderme et mésenchyme) a un rôle morphogénétique très important. Mais cette expérience ne permet pas de déterminer la part respective des constituants ectodermique et mésodermique de l'ébauche.

2° On peut pratiquer le même genre d'intervention sur des embryons plus jeunes que les précédents c'est-à-dire chez lesquels le repli dorsal impair est homogène, non encore envahi par le mésenchyme primaire (embryon de 18 ou 20 jours environ).

Rien ne distingue à ce stade l'ébauche présomptive de la nageoire dorsale. Mais on peut la repérer par référence aux somites. Nous avons vu, en effet, qu'elle apparaîtra à peu près au niveau des 20e à 30e myotomes (1). L'ablation de cette portion du repli, pratiquée au-dessus des myotomes, est rapidement réparée et l'alevin opéré sera pourvu d'une nageoire dorsale tout à fait normale. Au contraire, on empêche la formation de l'ébauche, et l'on obtient un alevin sans dorsale, si l'incision passe assez bas pour intéresser le bord dorsal des somites. Dans ce cas, l'épiderme cicatrise, mais aucun soulèvement n'est même amorcé pour reformer le repli.

Le bord dorsal des somites, zone mésodermique encore indifférenciée à ce moment, dont on a vu qu'elle est à l'origine du mésenchyme primaire semble aussi responsable de la différenciation du repli épidermique.

Ainsi, la différenciation précoce du repli dans la région présomptive de la nageoire dorsale n'est pas autonome, mais est sous la dépendance de cette région somatique privilégiée. Il est à noter d'ailleurs que cette action inductrice vis-à-vis de l'épiderme se limite à la région des 20e à 30e somites environ, car l'ablation précoce du repli épidermique, en avant du 20e ou en arrière du 30e métamère n'est jamais suivie de régénération.

ENTOMOLOGIE. — *Maintien de la direction de vol chez* Melolontha melolontha *L.* (*Coléopt. Scarabeidæ*). Note (*) de MM. **Albert Couturier** et **Pierre Robert**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Le Hanneton commun conserve longtemps la même ligne de vol. Ainsi, aux environs de Wissembourg (Bas-Rhin), dans un pré situé à la fois à 200 et à 350 m de deux lisières, les insectes passaient le soir dans deux directions faisant entre elles un angle presque droit (mai 1955). Les bêtes ont été prises au vol délicatement avec des filets tendus sur des cadres circulaires de 70 cm de diamètre et soumises à diverses épreuves.

Au moment de repartir chaque individu se présente d'une manière quelconque, il *ne s'oriente que lorsqu'il a pris son vol.*

1. Le soir, en plein air, le Hanneton retrouve tout de suite le sens originel quel que soient l'orientation et l'inclinaison qui lui sont données sur le cadre de capture : il repart *immédiatement* dans la même direction, faisant s'il y a lieu un *brusque crochet au moment de l'envol,* mais sans effectuer au préalable de spires susceptibles d'être considérées comme une recherche ou une reconnaissance des lieux.

Les femelles pondeuses allaient approximativement soit vers l'Est, soit vers le Sud-Sud-Est; chacune reprenait chaque fois la ligne de vol

---

(*) Séance du 20 juin 1955.

primitive. Les Coléoptères qui arrivaient vers la forêt se sont comportés de la même manière.

2. Les pondeuses donnent une réponse identique si on les transporte quelques minutes après leur capture dans un autre site d'un aspect différent du premier. Certains lâchers eurent lieu à 700 m de distance dans des endroits découverts où les lisières de départ n'étaient plus visibles. D'autres lots ont été conduits dans une carrière située à 2 000 m.

Dans tous les cas, la direction a été reprise dès l'envol sans tenir compte de la configuration des lieux. Ainsi, les bêtes se sont portées rapidement vers le front de la carrière dont le bord supérieur était, au départ, à 30° au-dessus de l'horizon (la face opposée, garnie de jeunes robiniers, donnait 10°).

3. Les femelles présentent encore la même attitude si, dès la capture, on les place dans une enceinte circulaire à ciel ouvert, masquant les alentours et laissant voir tout le firmament à partir de 22° au-dessus de l'horizon.

Elles se montrent donc capables de s'orienter si elles voient seulement le zénith.

4. Au contraire, elles s'enfuient par un point quelconque si la même enceinte porte un couvercle avec de larges échancrures aux quatre points cardinaux. Parvenues à l'extérieur, elles s'orientent tout de suite.

5. Les mères s'échappent aussi au hasard si le couvercle présente une ouverture en couronne cachant le zénith et le paysage. Au départ, sur les baguettes d'envol, seules étaient visibles les parties du ciel comprises entre 40 et 55° au-dessus de l'horizon.

D'après ces expériences, les Hannetons capturés pendant les vols crépusculaires retrouvent tout de suite leur direction primitive sans tenir compte du milieu environnant. Ils sont capables de s'orienter immédiatement d'après le ciel à condition de percevoir le zénith.

Cette faculté explique le comportement des femelles pondeuses au cours des expériences avec écrans de fumée : elles s'élevaient au-dessus de ceux-ci et continuaient leur déplacement de l'autre côté sans changer de direction [1]. Lors des arrivées en forêt, les insectes se dirigent vers un signe spécifique inné [1]; pris au vol, ils repartent aussi très rapidement dans le même sens avant d'avoir repris contact avec le milieu extérieur : ils mettent donc en œuvre la même faculté (toutefois, dans ce cas, ils restent en relation visuelle avec le stimulus et ils sont capables de modifier leur trajectoire si celui-ci est masqué par des nuages artificiels).

Au moment des vols du soir, le soleil n'est plus visible. Le couchant, souvent très lumineux, fait contraste avec le reste de l'horizon et la plus

---

[1] A. Couturier et P. Robert, *Ann. Épiphyt.*, 1955 (sous presse).

grande partie de la lumière est polarisée par le ciel (2). Cela constitue le meilleur guide, comme il est facile de s'en rendre compte en utilisant un polaroïde multiple, analogue à la « Sternfolie » imaginée par K. von Frisch (3). Cet auteur a bien mis en évidence l'utilisation de ces particularités optiques par les Abeilles. Divers Arthropodes (Insectes, Crustacés, Arachnides) se guident aussi sur l'état de polarisation du ciel si le soleil est caché au cours de leurs déplacements [*Lasius niger* L. (3), *Myrmica lævinodes* Nyl. (4), *Talitrus saltator* Mont. (5), *Tylos latreillei* Aud. et Sav. (6), *Arctosa perita* (7)].

D'après H. Autrum et H. Stumpf (8), les cellules visuelles (rétinules) des ommatidies des insectes (*Apis mellifica* L., *Calliphora erythrocephala* Meig.) sont plus sensibles à la lumière polarisée qu'à la lumière ordinaire, chacune étant apte à mieux recevoir les vibrations situées dans un certain plan.

M. melolontha s'oriente seulement pendant le vol et cela rend très difficile tout essai en vue de le dérouter avec un polaroïde, comme von Frisch l'a si bien réalisé dans la ruche. *La ligne de vol est retrouvée indépendamment de l'aspect des lieux, la perception de la lumière polarisée diffusée par le ciel permet sans doute à ces insectes de se maintenir dans la même direction en dehors de tout autre repère extérieur.*

BIOLOGIE. — *Mise en évidence d'une sécrétion acrosomique avant la fécondation chez les spermatozoïdes de* Discoglossus pictus *Otth. et de* Rana temporaria *L.* Note de M. **Pierre Favard**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Le spermatozoïde du Discoglosse, le plus long spermatozoïde de Vertébré connu (2,3 mm), nous a tout d'abord servi de matériel d'étude cytologique. Une étude détaillée de la spermatogenèse, à la suite du beau travail de Ch. Champy (1), nous a permis de mettre en évidence la structure suivante : à la pointe antérieure, un stéréocil long de 10 μ, puis un acrosome ondulé de 0,5 μ d'épaisseur et 0,5 mm de long environ, traversé par une mince desmose qui relie le stéréocil à un centrosome antérieur et que révèle l'observation de frottis au microscope électronique. Plus

(2) R. Dumont, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2512.
(3) *Experientia*, 6, 1950, p. 210; *Naturwissenschaft*, 38, 1951, p. 105.
(4) D. M. Vowles, *Nature*, 165, 1950, p. 282.
(5) L. Pardi et F. Papi, *Z. vergl. Physiol.*, 35, 1953, p. 459.
(6) L. Pardi, *Z. Tierpsychol.*, 11, 1954, p. 175.
(7) F. Papi, *Z. vergl. Physiol.*, 37, 1955, p. 230.
(8) *Z. Naturforschg.*, 5b, 1950, p. 116.

(1) *Arch. Zoo. exp.*, 62, 1923, p. 152.

en arrière, le noyau de 0,8 mm environ, coiffé par un capuchon céphalique dérivé de l'appareil de Golgi comme l'acrosome lui-même. La tête se complète par une petite pièce intermédiaire où se trouve en particulier le centrosome postérieur qui a donné naissance au flagelle à membrane ondulante, long de 1 mm.

A ce stade, attaché par son extrémité antérieure à une cellule de Sertoli, le spermatozoïde n'est pas apte à la fécondation; il lui reste à franchir une étape qui constitue sa *maturation propre*.

Cette maturation consiste en un rejet de substance acrosomique, véritable sécrétion qui forme un granule colorable vitalement (comme l'acrosome) par le rouge neutre à la limite stéréocil-acrosome. Ce granule, de nature acrosomique comme le prouvent sa position et sa colorabilité, se forme quand les spermies ont atteint leur longueur définitive. Il apparaît au moment où le cytoplasme des cellules de Sertoli se modifie, laissant les spermatozoïdes s'en séparer en faisceaux chevelus. Tous les gamètes éjaculés présentent ce granule acrosomien (*fig.* 1).

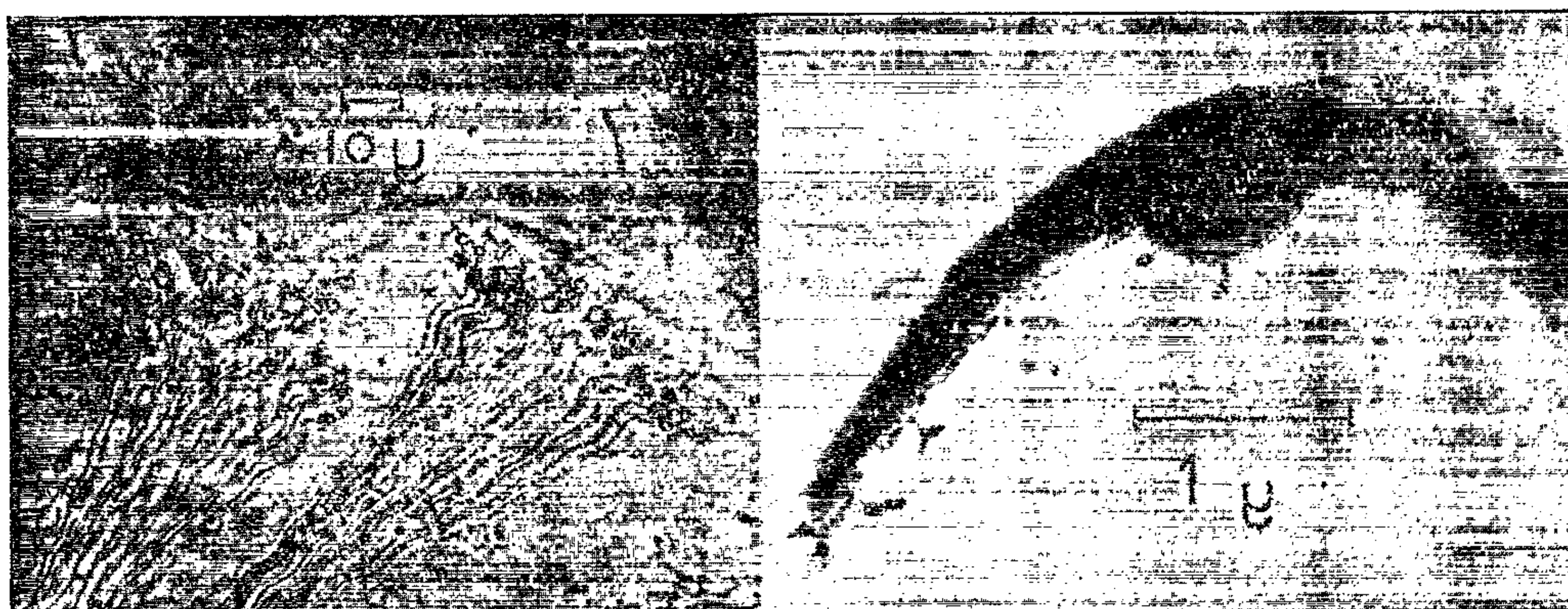


Fig. 1. Fig. 2.

Cette sécrétion de l'acrosome n'était connue que chez l'Oursin grâce au travail de J. C. Dan ([2]). Nous l'avons retrouvée également sur le spermatozoïde de *Rana temporaria* et nous avons même pu déclencher expérimentalement la sécrétion acrosomique ([3]).

Observés dans une solution de Ringer, les spermatozoïdes de *Rana* provenant d'un broyat de testicule mûr sont peu mobiles. Si l'on ajoute au broyat de l'eau de Seine (environ 3 vol d'eau pour 1 vol de broyat), tout comme pour réaliser une fécondation artificielle, on observe tout d'abord que les mouvements des spermatozoïdes deviennent très vifs et

([2]) *Biol. Bull.*, 103, 1, 1952, p. 54-66 et 107, 3, 1954, p. 339-345.

([3]) P. Favard, *Ann. Sc. Nat.*, 1955 (sous presse).

au microscope à contraste de phase on voit se former dans la concavité de leur tête un petit granule. Une demi-minute après la dilution du broyat, quelques spermatozoïdes montrent ce granule et tous le présentent au bout de 5 mn. Une goutte de la dilution, fixée aux vapeurs osmiques, traitée suivant les techniques habituelles de frottis et observé au microscope électronique montre très bien le granule (*fig.* 2). Sa position subterminale laisse à penser que, comme chez le Discoglosse, il a été sécrété par l'acrosome.

Le passage du spermatozoïde du milieu testiculaire dans un milieu hypotonique a donc d'une part activé les mouvements de spermatozoïde de *Rana*, d'autre part déclenché la sécrétion d'un granule acrosomien. Cette étape est toujours franchie lors de la fécondation car le sperme se dilue dans l'eau avant de parvenir jusqu'aux œufs et l'on sait que cette dilution du broyat de testitule par un liquide hypotonique est indispensable quand on veut réussir une fécondation artificielle chez *Rana*.

Le spermatozoïde de *Rana temporaria* comme celui de *Discoglossus pictus* montre donc, avant la fécondation, l'apparition d'un granule, résultat d'une sécrétion acrosomique. Cette apparition semble déclenchée par un changement des conditions physicochimiques du milieu où se trouve l'acrosome : changement de la concentration en sels du milieu où nage le spermatozoïde chez *Rana*; modification du cytoplasme des cellules de Sertoli à la fin de la spermiogenèse chez *Discoglossus*. Il semble que le spermatozoïde ne soit apte à la fécondation qu'une fois le granule sécrété par l'acrosome. Des études en cours nous permettront sans doute de préciser ce phénomène qui marque une étape très nette de la maturation du spermatozoïde chez ces Batraciens.

Les études au microscope électronique ont été faites au Laboratoire d'Optique Electronique de Toulouse, dans le service de M. le Professeur Fert.

OCÉANOGRAPHIE BIOLOGIQUE. — *Zooplancton vu au cours d'une plongée du bathyscaphe* FNRS III *au large de Toulon*. Note de M. **Francis Bernard**, présentée par M. Louis Fage.

Grâce au Centre national de la Recherche scientifique, nous avons pu accompagner le Commandant Houot, le 31 mai 1955, dans une plongée en bathyscaphe, à quelques milles au Sud de Toulon, par 40°54′3″ Nord et 5°52′7″ Est. Notre but étant d'observer le plancton, la descente jusqu'au fond de la mer (2120 m) se fit le plus lentement possible, à une vitesse moyenne de 19,2 cm/s ou 690 m/h, de 9 h à 12 h 08.

Le nombre d'animaux vus par le hublot du bathyscaphe a été évalué par seconde. Il varie de 0 à plus de 300 individus, dont la majorité sont de jeunes Copépodes.

96 genres (un tous les 22 m environ) ont passé assez près de nous pour être sommairement identifiés. Citons, parmi les plus communs, le Siphonophore *Rhizophysa filiformis* Forskal, la Narcoméduse *Solmissus albescens*, la Crevette *Gennadas elegans* Sm., les petits poissons lumineux *Cyclothone*, et deux couples de Téléostéens (*Syngnathus* sp.), vus en migrations nuptiales verticales à 950 et 1380 m.

Au point de vue de la fertilité, sans aucun doute, il y a d'énormes différences de densité du zooplancton d'une couche à l'autre, tandis que nous savons que le phytoplancton à *Coccolithus fragilis* Lohm., déjà étudié par nous en diverses stations méditerranéennes, offre une distribution beaucoup plus uniforme et ne manque dans aucun litre d'eau, à toutes profondeurs.

La zone de loin la plus riche en animaux (5 à 50 fois plus dense que n'importe quelle autre) se place de 650 à 920 m. Les couches de 200 à 650 et de 1935 à 2120 m (fond) sont moyennement fertiles, avec çà et là de minces lames marines, de 1 à 5 m d'épaisseur, apparemment dépourvues de tout être nageur.

La couche de 0 à 200 m (euphotique) et la vaste étendue de 920 à 1935 m sont très pauvres (en moyenne 4,7 individus vus par le hublot). Donc, plus de 54 % des eaux traversées présentent cette pénurie animale.

Reste à rendre compte de l'exceptionnelle abondance de vie notée entre 650 et 920 m. A défaut de prises d'eau, nous sommes réduits à des hypothèses, dont voici la plus vraisemblable :

Au large de l'Algérie, entre 290 et 800 m selon les cas, se manifeste une couche plus chaude et plus salée (13°,25 à 14°, salinité 38,55 à 38,95 °/₀₀) correspondant au courant profond d'origine orientale, maximum de 12 à 25 milles des côtes. La densité locale du phytoplancton à *Coccolithus* est 5 à 10 fois plus forte que dans les eaux de même profondeur sans courant (12°,9 à 13°,2, 37,9 à 38,5 °/₀₀).

Vers Monaco et Toulon, les auteurs signalent depuis 1912 [1] une couche salée analogue, appelée ici « eaux tyrrhéniennes ». Il est probable que notre zone productive représente une poche tyrrhénienne, où le courant profond apporte nourriture et oxygène.

GÉNÉTIQUE. — *Étapes de la recombinaison génétique chez* Escherichia coli K 12. Note de MM. **François Jacob** et **Élie L. Wollman**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

On peut distinguer trois étapes au cours de la recombinaison génétique chez *E. coli* K 12 : la *conjugaison*, qui affecte la quasi-totalité des bactéries donatrices; le *transfert*, qui se fait à haute fréquence pour des segments chromosomiques dont la dimension varie suivant les bactéries donatrices (Hfr ou F+); l'*intégration*, qui est modifiée par l'irradiation du parent Hfr.

---

(1) *Rep. Dan. oc. Exp. to Med.*, **1**, 1912, p. 53-192.

La recombinaison s'effectue, chez *E. coli* K 12, par transfert de matériel génétique de bactéries donatrices (Hfr ou F^+) à bactéries réceptrices (F^-). Des observations récentes ([1]), ([2]) ont permis de distinguer, au cours des processus qui conduisent à la formation d'un recombinant, trois étapes successives dont l'analyse sera précisée dans un travail ultérieur.

1° La *conjugaison* est un accolement efficace entre bactéries donatrices et réceptrices. Lorsque le croisement est effectué en bouillon à 37° avec des bactéries en voie de croissance exponentielle (10^7/ml donatrices pour 5.10^8/ml réceptrices), le nombre des conjugaisons augmente d'abord linéairement en fonction du temps. Vers la 50e minute, la conjugaison affecte la quasi-totalité des bactéries donatrices Hfr ou F^+.

2° Le *transfert du matériel génétique* s'effectue dans un ordre déterminé à partir d'une extrémité O du chromosome bactérien ([2]). Les Hfr transmettent à haute fréquence certains caractères ([3]) situés sur un segment O-R et à basse fréquence les caractères situés au-delà de R, point de rupture préférentielle ([4]). Les F^+ transmettent tous les caractères connus à basse fréquence, à l'exception du caractère F^+ lui-même dont le transfert, quoique exigeant le contact entre bactéries F^+ et F^-, a été considéré comme infectieux ([5]). On peut faire l'hypothèse que dans un croisement $F^+ \times F^-$, les conjugaisons sont aussi efficaces que dans un croisement $Hfr \times F^-$, mais que la portion du matériel génétique transmis n'excède pas, dans la grande majorité des cas, un point de rupture préférentielle R′ situé entre O et T (T étant le plus proche de O parmi les caractères connus). Seul le segment O-R′, comprenant le caractère F^+, serait transmis à haute fréquence. On peut, en effet, démontrer que la cinétique du transfert du caractère F^+ dans un croisement $F^+ \times F^-$ est analogue à celle des caractères du segment O-R dans les croisements $Hfr \times F^-$. L'agitation mécanique ([2]) montre que le transfert du caractère F^+ débute vers la 5e minute, c'est-à-dire avant celui des caractères TL avec les Hfr.

Dans un croisement $Hfr \times F^-$, où seuls les caractères situés sur le segment O-R peuvent être transmis avec une grande efficacité, une portion plus ou moins longue du segment O-R pénètre dans le F^-. La découverte de l'induction par conjugaison ([1]) permet d'apprécier la dimension des segments transmis. Dans un croisement Hfr lysogène $\times$ F^- non lysogène, la lysogénie est le seul caractère du Hfr dont la présence dans le F^- est immédiatement exprimée

---

([1]) F. JACOB et E. L. WOLLMAN, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 317.

([2]) E. L. WOLLMAN et F. JACOB, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2449.

([3]) Ces caractères sont dans l'ordre : synthèse de la thréonine T, de la leucine L, sensibilité au nitrure de sodium Az, au phage T_1, utilisation du lactose Lac_1, du galactose Gal_b, prophage λ.

([4]) W. HAYES, *Cold Spring Harb. Symp. Quant. Biol.*, 18, 1953, p. 75.

([5]) L. CAVALLI, J. LEDERBERG et E. LEDERBERG, *J. Gen Microb.*, 8, 1953, p. 89; W. HAYES, *J. Gen Microb.*, 8, 1953, p. 72.

grâce au développement du prophage en phage, et la proportion des bactéries produisant du phage mesure la fréquence de transfert du prophage dans le F^- (1). En mettant en œuvre différents prophages inductibles, on observe d'autant moins de centres infectieux que le prophage est situé plus loin de O sur le segment O-R. Ainsi, plus un caractère est situé loin de O sur le segment O-R, moins il a de chances d'être inclus dans le segment qui pénètre dans le F^-, car plus grande est la probabilité qu'une rupture se produise avant le passage de ce caractère. Avec λ, situé près de Gal, le taux d'induction est de 60 %, ce qui indique que 60 % environ des Hfr transmettent au F^- un segment O-Gal-λ.

3° L'*intégration* varie suivant le caractère considéré. Dans un croisement entre bactéries non lysogènes Hfr $T^+ L^+ Az^s T_1^s Lac_1^+ Gal_b^+ S^s \times F^- T^- L^- Az^r T_1^r Lac_1^- Gal_b^- S^r$, on obtient 20 % de recombinants $T^+L^+S^r$ et 4 % de Gal^+S^r. L'intégration (Gal, 4 % ; TL, 20 %) est donc beaucoup plus faible que le transfert (Gal, environ 60 % ; TL, près de 100 %). Ainsi, tout caractère du Hfr ayant pénétré dans le F^- n'a qu'une probabilité faible d'apparaître dans un recombinant et cette probabilité semble être d'autant plus faible que ce caractère est situé plus loin de O sur le segment O-R.

Après exposition du parent Hfr à de petites doses de rayonnement ultraviolet, le nombre des recombinants est légèrement diminué, mais leur constitution génétique est sensiblement modifiée. Les caractères Az^s, T_1^s, Lac_1^+, Gal_b^+, du Hfr apparaissent respectivement dans 50, 32, 9 et 1 % des recombinants $T^+L^+S^r$ après irradiation du Hfr au lieu de 90, 75, 40 et 25 % chez les témoins. Comme le nombre des recombinants Gal^+S^r est diminué dans les mêmes proportions que celui des $T^+L^+S^r$, l'irradiation paraît agir en réduisant la longueur du segment *intégré* et non celle du segment ayant *pénétré* dans le F^-. Un effet analogue a déjà été observé sur la recombinaison du phage λ (6). Le mécanisme de la recombinaison génétique, et les problèmes qu'elle soulève, semblent donc être analogues chez les bactéries et chez les bactériophages.

PHYSIQUE BIOLOGIQUE. — *Coefficient d'activité d'un protéide isoélectrique et la règle des phases.* Note (*) de M. **Georges Sandor**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La fonction : solubilité $\equiv f(\mu, C_{\text{phase saturante}})$ est étudiée intégralement dans le domaine des concentrations qui dissolvent les protéides. La loi limite : solubilité$_{(\mu \text{ lim } 0)} \equiv f(\mu)$, est probablement exponentielle. L'influence complexe de la concentration de la phase saturante laisse supposer un processus inhabituel.

Par l'exemple d'une γ-euglobuline sérique homogène à l'électrophorèse et à

(6) F. Jacob et E. L. Wollman, *Ann. Inst. Pasteur*, 88, 1955, p. 724.

(*) Séance du 20 juin 1955.

l'ultracentrifugation (euglobuline I_1 des immunsérums de cheval) nous avons montré antérieurement que les variations de la solubilité d'un protéide isoélectrique en fonction de la force ionique pouvaient être exprimées dans le domaine des concentrations qui dissolvent les protéides par une ou deux lois linéaires ([1]). Depuis, nous nous sommes attaché à étudier plus particulièrement la loi limite pour des valeurs très faibles de la force ionique, la plus intéressante du point de vue de la théorie des activités. Comme il s'agit dans ce domaine de solubilités de quelques milligrammes par litre, nous fûmes obligé de remplacer le dosage d'azote, de sensibilité nettement insuffisante, par l'association de la réaction de Biuret avec la réduction phénolique de Folin et Ciocalteu. Cette technique, appliquée la première fois par M. Heidelberger et C. F. C. Mac Pherson ([2]), permet d'évaluer avec une cuve colorimétrique de 3 cm d'épaisseur une solubilité de 0,005 ‰ à 4 % près.

Grâce à elle, notre loi linéaire primitive apparaît, comme c'est en fait, le plus souvent le cas, excessivement complexe. Mais entre 0,01 et 0,04 μ, les courbes expérimentales s'interprètent à l'aide d'exponentielles caractéristiques. Les valeurs des deux constantes logarithmiques : $\log S'_0$ ([3]) et $\Delta \log S/\Delta\mu$, dépendent de la préparation protéidique et de la concentration de la phase saturante. Cette dernière détermine encore le raccordement avec la portion de la courbe qui pour des valeurs de la force ionique inférieure à 0,01 rejoint l'axe des ordonnées. Comme la figure ci-jointe le prouve, cette dernière paraît encore exponentielle (*fig.* 1). Pour des concentrations relativement élevées de la phase saturante ($>$ 10 ‰) elle admet une constante $\Delta \log S/\Delta\mu$, plus élevée que la partie exponentielle qui la suit, se confond à peu près avec celle-ci pour des concentrations moyennes (10 à 3 ‰) et sa constante logarithmique devient, au contraire, plus faible pour des concentrations très faibles ($<$ 3 ‰).

Pour ce qui est de la deuxième portion exponentielle s'étendant entre 0,0: et 0,04 μ, les deux constantes logarithmiques varient en sens inverse avec la concentration de la phase saturante; $\log S'_0$ augmente avec celle-ci, alors que $\Delta \log S/\Delta\mu$ diminue (*fig.* 2). On obtient ainsi un remarquable point de convergence aux environs de $\mu = 0,04$ pour lequel la solubilité est constante et indépendante dans de larges mesures de la concentration de la phase saturante (*fig.* 3). Par contre, au-dessous comme au-dessus de cette valeur de la force ionique, les courbes divergent et la solubilité augmente constamment avec la concentration de la phase saturante.

Contrairement à ce que nous avions pensé antérieurement ([1]), le coefficient d'activité des protéides obéit probablement, comme le pense Kirkwood ([4]), à

([1]) G. Sandor, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 120.

([2]) *Science*, 97, 1943, p. 405; 98, 1943, p. 63.

([3]) Nous mettons S'_0 pour indiquer qu'il ne s'agit pas de S_0 réelle, mais d'une extrapolation purement arbitraire.

([4]) *J. Chem. Phys.*, 2, 1934, p. 351.

une loi exponentielle : $\log \gamma \equiv \log(S_0/S) \equiv -$ const. μ, quoique la loi limite (μ lim o) qui seule peut donner ce coefficient, ne peut être obtenue que d'une manière approchée en raison des solubilités très réduites. En ce qui concerne

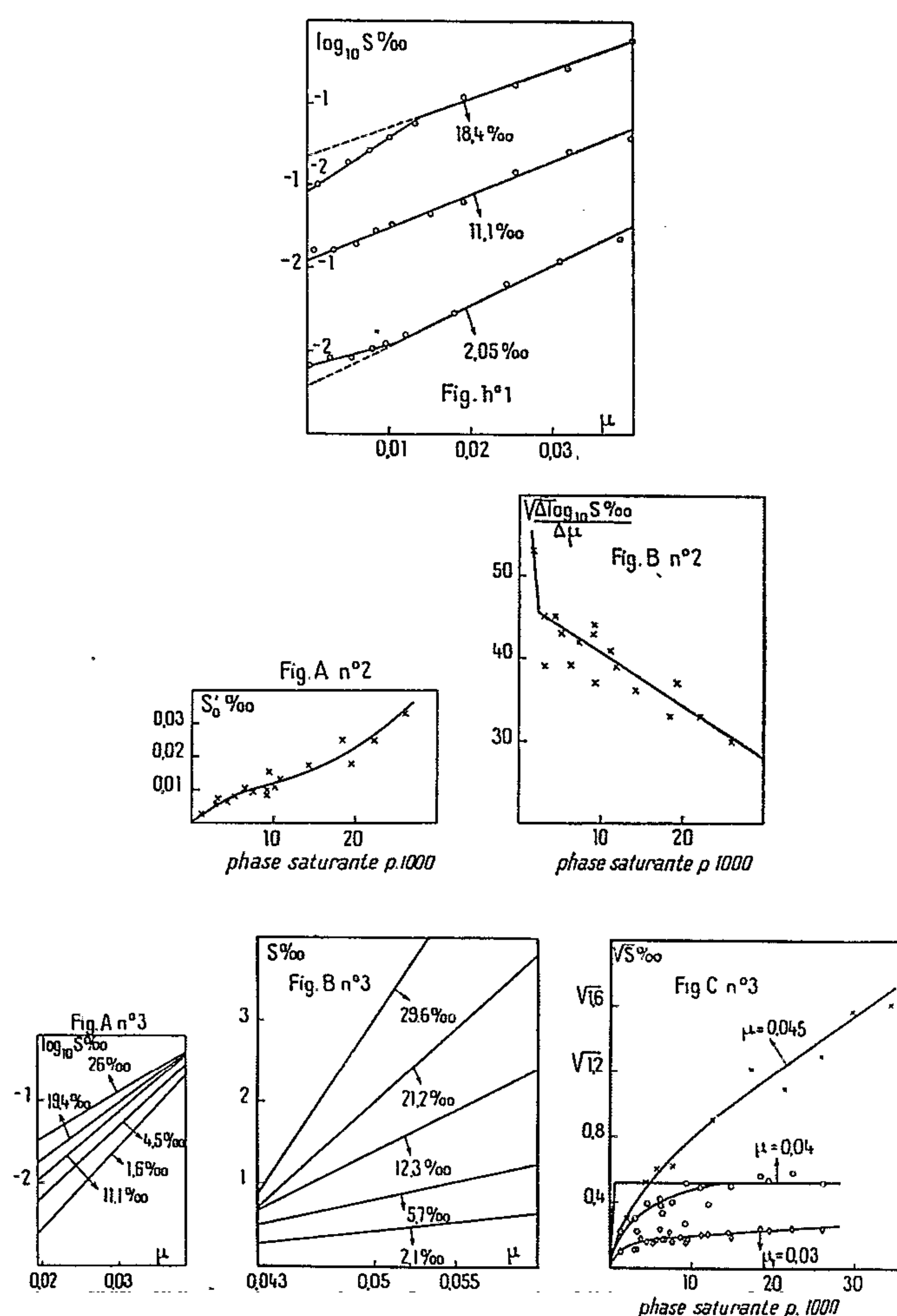


Fig. 1. — Les deux portions exponentielles et leur dépendance de la concentration de la phase saturante.

Fig. 2. — Variations des deux constantes logarithmiques en fonction de la concentration de la phase saturante. A. B.

Fig. 3. — Convergeance des solubilités pour $\mu = 0,04$. A. B. C.

la règle des phases, l'hypothèse de n composants indépendants ne pourrait guère rendre compte des faits observés. Nous pensons être en présence d'un fait caractéristique de la chimie physique des macromolécules qui s'écarte des notions habituelles, comme l'a supposé Wo. Ostwald [5] autrefois. Finalement, nous attirons encore l'attention sur le remarquable point de convergence que

---

(5) *Kolloid Z.*, 43, 1927, p. 131.

nous avons décrit ci-dessus. En effet, son existence rend nécessaire le contrôle de la règle des phases pour plusieurs forces ioniques nettement distinctes avant de pouvoir conclure à une éventuelle monovariance.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Étude chromatographique de l'action de la lipase pancréatique sur des triglycérides mixtes.* Note de MM. **Pierre Savary** et **Pierre Desnuelle**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Nous avons mis au point une méthode d'analyse des mélanges d'acides gras, de monoglycérides, de diglycérides et de triglycérides [1]. Après dissolution dans l'oxyde d'éthyle, on sépare les acides gras par un échangeur d'anions (résine à amm. quat., d'où l'on peut ensuite les éluer par un mélange alcool-chloroforme-HCl). Le résidu neutre est soumis à une chromatographie de partage inversée (phase mobile : éthanol à 15 % d'eau; phase fixe : cyclohexane supporté par du kieselguhr siliconé). On obtient un premier pic contenant les monoglycérides, un second contenant les diglycérides. Les triglycérides, restés sur la colonne, sont récupérés par rinçage avec du cyclohexane pur. On peut facilement repérer la position des pics, en ajoutant à la solution, avant la chromatographie, un millième en poids d'un mélange de mono, di et triglycérides de l'acide 9.11-linoléique, qui possèdent une absorption intense à 232 mμ et servent de « traceurs ».

Nous avons appliqué cette technique à l'analyse des mélanges que fournit l'action de la lipase pancréatique sur divers triglycérides mixtes de synthèse : palmitodioléine dissymétrique (POO), oléodipalmitine symétrique (POP) et dissymétrique (OPP).

La position des chaînes à l'origine étant ainsi connue, la détermination, dans chaque fraction, des proportions respectives des chaînes oléiques et palmitiques, par un dosage d'insaturation, permet de suivre leur enlèvement. Voici les résultats fournis par quelques lipolyses (1,200 g de substrat; 3,9 ml de phosphate disodique M/10; 2,6 ml de phosphate monosodique M/10; pH 7; 0,15 ml de solution de sels biliaires à 10 %, 78 mg de pancréatine de Bœuf, température 37°).

		Composition du produit obtenu (moles pour 100 moles théoriquement libérables).				Insaturation des fractions (chaînes oléiques pour 100 chaînes).			
Glycéride employé.	Durée de lipolyse.	Acides.	Monoglycérides.	Diglycérides.	Triglycérides.	Acides.	Monoglycérides.	Diglycérides.	Triglycérides.
POO...	2 h 45 mn	29	19	45	35	58	80	71	65
POP...	2 h 45 mn	38	30	40	25	5	87	48	32
OPP...	2 h 45 mn	28	21	36	41	51	4	20	34

(1) P. Savary et P. Desnuelle, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1954, p. 936.

Ces nombres appellent les remarques suivantes :

1° Si la lipolyse se faisait au hasard, les proportions relatives de chaînes oléiques et de chaînes palmitiques seraient les mêmes dans les glycérides partiels formés et dans les acides libérés que dans les triglycérides mis en jeu. On voit que tel n'est pas le cas.

2° L'insaturation des monoglycérides obtenus se rapproche beaucoup de celle de l'acide fixé en position 2 des triglycérides de départ. Il se forme donc surtout des 2-monoglycérides. La détermination directe des 1 et 2-monoglycérides sur le produit total de lipolyse, avant chromatographie et suivant J. B. Martin (²) (dosage à l'acide periodique, avant et après isomérisation des 2-monoglycérides en 1-monoglycérides par l'acide perchlorique) nous a d'ailleurs toujours donné 70 à 90 mol de 2-monoglycérides pour 100 mol de monoglycérides totaux. Si la lipolyse se faisait au hasard, on devrait en trouver 33.

3° Les diglycérides fournis par les isomères POP et OPP ont des insaturations nettement différentes. Le calcul montre que les diglycérides 1-2 prédominent. On le prévoit en comparant les insaturations des diglycérides fournis par les deux oléodipalmitines POP et OPP; l'isomère contenant une chaîne oléique en position 2 fournit des diglycérides beaucoup plus insaturés.

Ainsi, la lipolyse des triglycérides donne préférentiellement des 1.2-diglycérides, puis des 2-monoglycérides, et enfin du glycérol, les chaînes en position 1 et 3 étant détachées le plus vite. Ceci confirme les conclusions auxquelles étaient arrivés B. Borgström (³) dans le cas de la trioléine; Schönheyder (⁴) (cas de la tripropionine) et Mattson (⁵) à qui la lipolyse *in vivo* de POP avait donné un monoglycéride contenant 90 % de monooléine. L'emploi systématique de glycérides mixtes comme substrats et l'étude chromatographique des produits de la réaction permettent ainsi de préciser la spécificité de position dans l'attaque des triglycérides par la lipase pancréatique; cette spécificité, sans être absolue, est fort nette.

4° Nous avons pu montrer que les 1-monoglycérides trouvés proviennent bien de l'action de la lipase; l'isomérisation éventuelle des 2-monoglycérides en 1-monoglycérides pendant la lipolyse ne peut avoir qu'une importance secondaire.

5° L'examen des résultats obtenus, trop long pour être rapporté ici, suggère que les chaînes 1-oléiques sont détachées par la lipase un peu plus

---

(²) *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 5483.

(³) *Biochim. et Biophys. Acta*, 13, 1954, p. 491.

(⁴) F. Schönheyder, K. Volqvartz, *Biochim. et Biophys. Acta*, 8, 1952, p. 407.

(⁵) F. H. Mattson, J. H. Benedict, J. B. Martin et L. W. Beck, *J. Nutrition*, 48, 1952, p. 335.

vite que les chaînes 1-palmitiques; mais cette possible « spécificité de chaîne » est bien moins nette que la spécificité de position et fera l'objet d'une étude particulière.

L'interprétation détaillée de ces résultats sera donnée ultérieurement.

PHARMACOLOGIE. — *Action de l'iproniazide sur les effets des sympathicomimétiques sur la membrane nictitante du Chat.* Note (*) de MM. **Henri Schmitt** et **Pierre Gonnard**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'iproniazide, inhibiteur puissant de l'aminooxydase ne potentialise pas, mais diminue les effets des aryléthanolamines sur la membrane nictitante du Chat. Il potentialise, par contre, les effets des aryléthylamines, et ne perturbe pas la contraction provoquée par l'éphédrine ou l'amphétamine. Le rôle de l'aminooxydase dans la dégradation de l'adrénaline et de la noradrénaline paraît mineur.

L'inactivation *in vivo* de l'adrénaline et de la noradrénaline s'effectuerait, selon certains auteurs [1], [2] par désamination oxydative sous l'influence de l'aminooxydase. Ce processus a été comparé à l'hydrolyse biologique de l'acétylcholine par la cholinestérase.

La découverte d'un inhibiteur de l'enzyme : l'isopropylisoniazide (iproniazide) actif *in vitro* et *in vivo* a permis d'étudier la place qu'occupe l'aminooxydase dans le catabolisme des amines sympathicomimétiques.

On pouvait s'attendre à une potentialisation de la contraction de la membrane nictitante du Chat, provoquée par l'adrénaline et la noradrénaline après administration d'iproniazide, puisque ces amines n'étaient théoriquement plus détruites. Au contraire, on constate une diminution [3] (*fig.* 1).

Nous nous sommes proposés de rechercher si ce phénomène était reproductible avec toutes les amines, ou si au contraire certaines étaient potentialisées.

Les aryléthylamines alcooliques mono ou diphénoliques : (adrénaline, noradrénaline, p. sympathol, néosynéphine) ont leurs effets constamment diminués après l'administration intraveineuse 1 à 2 h auparavant d'iproniazide (20 mg/kg). Ceci paraît donc exclure une participation importante

(*) Séance du 13 juin 1955.

(1) J. H. Burn et J. Robinson, *Brit. J. Pharmacol.*, 3, 1948, p. 354.

(2) J. H. Burn, *Acta Physiol. Scand.*, 29, 1953, p. 40.

(3) E. A. Zeller et J. Barsky, *Proc. Soc. Exper. Biol. Med.*, 8, 1952, p. 459.

(4) E. C. Griesemer, J. Barsky, C. A. Dragstedt, S. A. Welles et E. A. Zeller, *Proc. Soc. Exptl. Biol.*, 84, 1953, p. 699.

de la voie aminooxydasique dans le catabolisme de ces corps, confirmant les expériences effectuées avec l'adrénaline C_{14} au méthyle [5], [6].

Par contre, les aryléthylamines non alcooliques, mono et diphénoliques (phényléthylamine, tyramine, hydroxytyramine) produisent, après injection d'iproniazide, une contraction beaucoup plus importante et plus prolongée de la membrane nictitante du Chat. Ce fait montre que la tyramine ne doit pas ses propriétés sympathicomimétiques à une inhibition concurrente de l'aminooxydase, permettant au médiateur libéré des terminaisons nerveuses d'exercer son action [7], mais qu'elle est elle-même active.

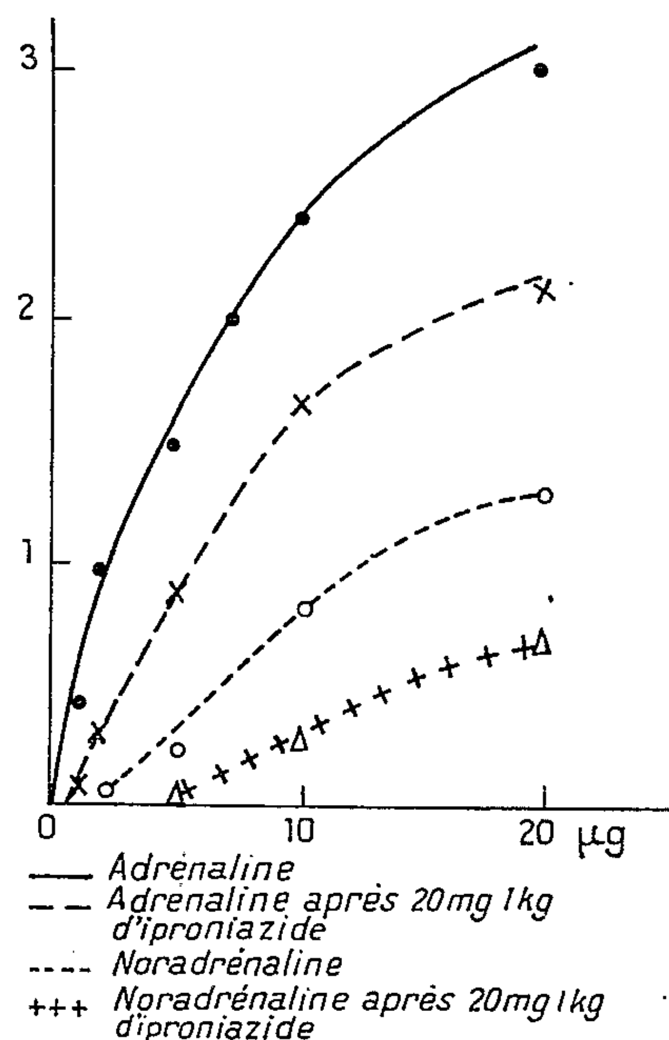


Fig. 1. — Effet de l'iproniazide sur la contraction de la membrane nictitante du Chat provoquée par l'adrénaline et la noradrénaline. En abscisses : doses en microgrammes d'amines. En ordonnées : hauteur en centimètres de la contraction de la membrane.

Parmi les amines substituées en α de l'azote, l'éphédrine conserve ses propriétés excitantes sur la membrane nictitante et son pouvoir potentialisateur des actions de l'adrénaline et de la noradrénaline. L'éphédrine n'agit donc pas en inhibant l'aminooxydase. La contraction provoquée par l'amphétamine ou la N-méthylamphétamine est légèrement diminuée après l'injection d'iproniazide.

Notons qu'après inhibition totale de l'aminooxydase, vérifiée sur des

(5) R. W. Schaeyer, J. Kennedy et R. L. Smiley, *J. Biol. Chem.*, 202, 1953, p. 39.

(6) R. W. Schaeyer et R. L. Smiley, *J. Biol. Chem.*, 202, 1953, p. 425.

(7) A. Fleckenstein et J. H. Burn, *Brit. J. Pharmacol.*, 8, 1953, p. 69.

coupes de foie prélevé par biopsie, par dosage manométrique selon la technique de Warburg, la cocaïne conserve vis-à-vis de l'adrénaline ou de la noradrénaline ses actions potentialisatrices.

L'iproniazide est donc sans action sur les amines aromatiques substituées à l'azote, potentialise l'action des amines non substituées, inhibe l'action des amines alcooliques.

Il est possible d'attribuer à l'aminooxydase un rôle prépondérant dans le catabolisme des aryléthylamines, mais non dans celui de l'adrénaline et de la noradrénaline.

PHARMACOLOGIE. — *Ammoniums quaternaires dans la série des acides hydroxamiques. I. Synthèse d'iodométhylates d'acides diméthylaminobenzoylhydroxamiques, antagonistes du diisopropylfluorophosphate* (D F P). Note (*) de M. **Albert Funke**, Mlle **Germaine Benoit** et M. **Joseph Jacob**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les trois acides diméthylaminobenzoylhydroxamiques isomères et leurs iodométhylates ont été synthétisés. Leur pouvoir antagoniste vis-à-vis du DFP et celui de l'iodométhylate de l'acide nicotinehydroxamique, ont été recherchés *in vivo* chez la Souris. Dans les essais décrits, l'iodométhylate de l'isomère méta est le plus efficace de ces divers composés.

Plusieurs travaux ([1]) ont eu pour objet la recherche d'antidotes des composés anticholinestérasiques organophosphorés dont on connaît l'utilisation comme insecticides et la haute toxicité pour l'Homme ([2]). Récemment, Wilson et Meislich ([3]) ont signalé que l'iodométhylate de l'acide nicotine-hydroxamique est capable de réactiver, *in vitro*, des estérases inhibées par le D F P, qui forme une combinaison extrêmement stable avec ces enzymes. Nous basant sur l'analogie entre le noyau pyridinique et le noyau benzénique, nous avons préparé les trois acides diméthylaminobenzoylhydroxamiques isomères et leurs iodométhylates, afin de les comparer au corps décrit par Wilson et de mettre en évidence, si possible, l'influence de la position du groupement ammonium quaternaire par rapport à la fonction acide. Dans cette Note, nous décrivons brièvement la synthèse de ces différents composés et montrons qu'ils sont capables d'antagoniser le D F P, *in vivo*, chez la Souris.

Les acides diméthylaminobenzoylhydroxamiques ont été obtenus sous la forme de leurs sels de sodium par action de l'hydroxylamine sur les esters

(*) Séance du 20 juin 1955.

([1]) M. W. Parkes et P. Sacra, *Brit. J. Pharmacol.*, 9, 1954, p. 299.

([2]) *Organo Phosphorus insecticides Chem. and Ind.*, 1954, p. 415, 524, 529 et 593.

([3]) *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 628; 77, 1955, p. 2383.

correspondants suivant la méthode de Renfrow et Hauser ([4]). En acidifiant par l'acide chlorhydrique, on a pu isoler les chlorhydrates des amines tertiaires. Les iodométhylates sont préparés par action d'un excès d'iodure de méthyle sur les sels de sodium ([5]).

TABLEAU I. — *Données analytiques des corps préparés.*

	CT.	F (°C).	N %. C (*).	N %. T (*).	Cl %. C.	Cl %. T.	I %. C.	I %. T.
Acide nicotine-hydroxamique (Wilson)..... :								
Chlorhydrate.........	3 539	145	–	–	20,3	20,44	–	–
Iodométhylate (**).....	3 434	170	9,27	9,38	–	–	42	41,6
Acides diméthylaminobenzoyl-hydroxamiques.. :								
o-chlorhydrate........	3 498	186	–	–	16,39	16,38	–	–
iodométhylate (**).....	3 537	170	8,14	8,3	–	–	36,9	37,3
m-chlorhydrate.......	3 530	155	–	–	16,39	16,45	–	–
iodométhylate (**).....	3 447	190	8,14	8,18	–	–	36,9	36,5
p-chlorhydrate.......	3 540	–	–	–	16,39	–	–	–
iodométhylate (**).....	3 531	202	8,14	8,1	–	–	36,9	36,93

(*) C, calculé; T, trouvé. (**) Sels de Na.

TABLEAU II. — *Résultats pharmacologiques.*

N° CT.	DL_{50} (g/kg s. c.).	Doses administrées (g/kg s. c.).	Protections observées en % (*). Essais préventifs (**).	Essais curatifs (***) *a*.	Essais curatifs (***) *b*.
3 434.............	1,5	0,25	0	–	0
		0,5	26,6	–	40
		1	13,3	0	10
		(1)	(33,3)		
3 447.............	0,45	0,05	30	0	0
		0,1	60	0	40
		0,25	93,3	10	60
3 531.............	≦0,2	0,025	10	–	–
		0,05	10	–	20
		0,1	53,3	0	30

(*) Les groupes expérimentaux étaient de 10, parfois de 15 souris.
(**) Le composé était administré 15 mn avant 6 mg/kg s. c. (soit 1,5 fois la DL_{84}) de DFP en solution aqueuse (préparée extemporanément). La mortalité était relevée 24 h plus tard.
(***) Le composé était administré 15 mn après 6 mg/kg s. c. (soit 1,5 fois la DL_{84}) de DFP en solution huileuse. La mortalité était relevée 48 h plus tard. *a*. sans atropine; *b*. avec atropine (5 mg/kg s. c.).

([4]) *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 1937, p. 2312.
([5]) La préparation de l'isomère ortho nécessite des conditions particulières qui seront décrites ultérieurement. La quantité obtenue n'a pas permis une comparaison pharmacologique complète.

Dans les conditions expérimentales du tableau II, une protection nette mais limitée, a été obtenue avec les dérivés ammonium quaternaire méta et para (3447 CT et 3531 CT); l'isomère ortho est moins efficace ([5]); les amines tertiaires et l'hydroxylamine sont inactives. A titre préventif, les 3447 CT et 3531 CT sont, environ, 10 fois plus actifs que le corps de Wilson et surtout, leur coefficient thérapeutique (rapport : dose léthale, 50 %/dose protectrice, 50 %) est plus favorable : ce rapport est inférieur à 1 pour le dérivé pyridinique qui tue lui-même des souris avant d'en protéger la moitié; il est de, environ 2 pour l'isomère para (3531 CT) et de plus de 5 pour l'isomère méta (3447 CT) qui permet une protection presque complète (14 animaux sur 15), pour une dose encore tolérée. L'administration conjointe d'atropine — qui, isolément, n'a pas d'action — accroît le coefficient thérapeutique du 3447 CT au-delà de 100 et permet des protections complètes. A titre curatif, l'effet des dérivés hydroxamiques administrés isolément s'est pratiquement limité à retarder la mort; l'association avec l'atropine (5 mg/kg s. c.) permet de sauver une certaine proportion des animaux : le 3447 CT est, ici aussi, le composé fournissant les résultats les meilleurs.

CARDIOLOGIE. — *Exploration vectocardiographique azimutale calculée.* Note de MM. **Renaud Koechlin** et **Pierre Laubry** ([1]), présentée par M. Louis Bazy.

Un calculateur électronique reçoit les composantes du vectocardiogramme horizontal et donne une composante d'exploration azimutale pour un axe virtuel orientable. L'orientation du cœur conditionne le rapport des tarages car les distances modifient les amplitudes donc les proportions et les perspectives. L'analogie des vectogrammes azimutaux directs et calculés montre l'unicité typologique de la courbe spatiale.

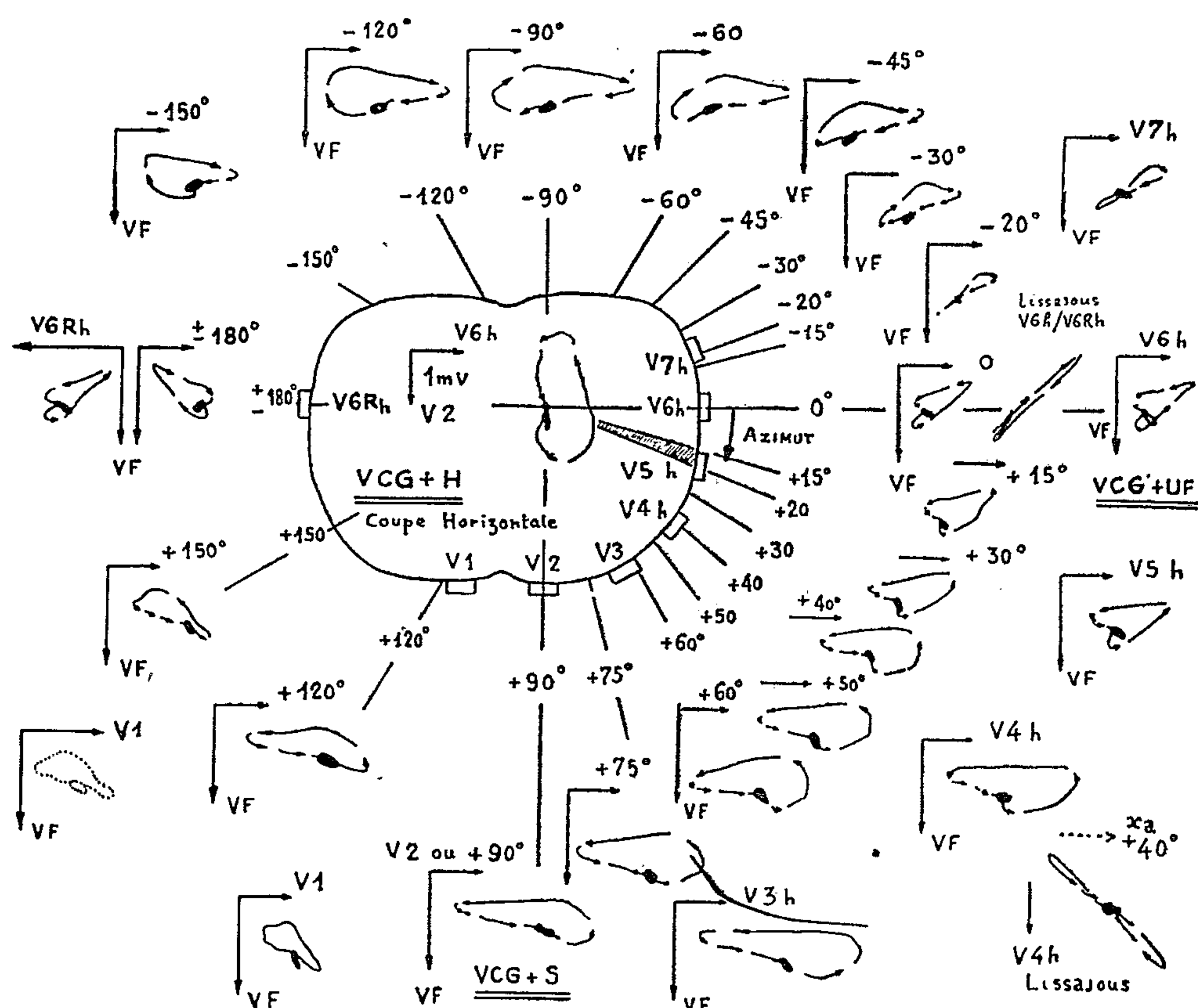
On utilise les dérivations unipolaires de A. Jouve, G. Bergier et P. Buisson ([2]) : transversale V 6_h (ou V 6_0), sagittale V 2 (ou V 2_0), verticale VF. Les composantes V 6_h et V 2 sont appliquées à un calculateur ou alidade électronique; celle-ci effectue un changement d'axes selon un angle a que l'on affiche sur un cadran ([2]). La nouvelle composante x d'exploration azimutale est une projection du vectogramme sur l'axe virtuel orientable ox_a qui fait un angle d'azimut a avec l'axe oV 6_h,

$$x_a = x\cos a + z\sin a.$$

([1]) L'alidade a été réalisée au Laboratoire de M. André Langevin avec la collaboration de MM. M. Guérin, L. Bathias et R. Courtois, puis montée sur un Vectographe Rochar.

([2]) *Voir* le système d'axes, la mise en place des électrodes et le branchement de l'alidade dans : A. Jouve, J. Senez et J. Pierron, *Le Diagnostic Électrocardiographique*, 2[e] éd., 1954, Masson, Paris.

Le vectogramme azimutal correspond à un plan vertical mobile, il s'obtient en appliquant x horizontalement et VF verticalement sur l'oscillographe. On explore la courbe spatiale en tournant une manivelle, sans déplacer d'électrode.



Sur la figure : le vectogramme horizontal est dans le périmètre thoracique; la première couronne de vectogrammes correspond à l'exploration calculée dans les azimuts indiqués; la série extérieure correspond aux vectogrammes précordiaux directement enregistrés sur les électrodes précordiales ramenées dans un même plan horizontal, conformément au *Procédé de vectocardiographie azimutale directe* [3], mais avec les courbes redressées comme sur l'écran. La figure de Lissajous, située dans l'azimut + 40°, vérifie la concordance morphologique et chronologique entre la composante directe en V 4_h et x_a. La figure de Lissajous placée à côté du VCG + UF vérifie l'axe transversal V $6R_h$/V 6_h.

Une étude des concordances vers + 40° à + 50° a confirmé l'influence

([3]) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 252.

de la position anatomique du cœur sur les coefficients de correction. Pour les cœurs orientés horizontalement vers la gauche (azimut et site $\pm$ 15° à 20°), et proches de V 6_h l'égalité des tarages de V 2 et V 6_h peut convenir; en thorax large un coefficient V 2/V 6_h = 3/4 à 2/3 paraît préférable. Pour les cœurs à pointe très en avant, voisine de V 2, ce coefficient peut dépasser 1/3. Provisoirement, nous tarons la verticale VF souvent au double de V 6_h, parfois à VF/V 6_h = 1,5 pour une pointe en avant ou 3 pour un cœur très à gauche.

Les caractères morphologiques se retrouvent entre les deux séries de boucles QRS. Les vectogrammes azimutaux montrent que les écarts morphologiques entre la composante x_a et les précordiales, correspondent le plus souvent à des écarts angulaires en azimut (et parfois quelques degrés en site), qui peuvent masquer l'unicité typologique de la courbe spatiale. Entre V 2 et V 6_h la répartition azimutale calculée est conforme lorsque les emplacements et les tarages sont corrects; dans ce cas, l'amplitude de x_a est vectoriellement corrigée tandis que celle de chaque précordiale dépend de la proximité du cœur. (Un décalage angulaire électrique de 10 à 15° permet d'obtenir deux courbes affectées simultanément d'instabilités analogues; une observation stéréoscopique deviendrait alors valable dans les conditions ci-dessus.) Lorsque V2 est trop près du sternum, les axes calculés se rapprochent de V 6_h dans le premier quadrant et s'éloignent de V $6R_h$ dans le second; l'inverse a lieu pour une V 2 trop écartée. Ayant vérifié l'axe V 6/V $6R_h$ en Lissajous, les concordances de x_a vers + 45° avec V 4_h et vers + 135° avec V $3R_h$, permettent de combiner une vérification de l'emplacement de V 2 avec celle des tarages. Par ailleurs, une dualité de centres par exemple en extra-systole, se traduit par un écart des perspectives respectives à l'égard des deux VCGS. Des emplacements incorrects d'électrodes donnent des discordances par aberration du centre électrique apparent.

En conclusion : entre des vectocardiogrammes d'exploration azimutale directe et calculée, on observe des concordances. L'évolution morphologique des tracés vérifie l'unicité typologique spatiale; elle montre que les écarts entre composantes calculées et directes concernent surtout les proportions et les angles de perspective. Entre V 2 et V 6_h, l'anamorphose et la concordance deviennent acceptables par rapport au thorax, grâce à des corrections conditionnées par l'orientation de l'ombre cardiaque radiologique. L'analogie vectorielle n'implique aucune correspondance structurale avec l'électrogenèse, mais elle conditionne la validité des critères typologiques et topologiques qui servent à l'interprétation.

A 16 h 30 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

Sur la proposition de la Commission de la mesure du travail humain, l'Académie adopte le vœu suivant qui sera transmis à M. le Directeur du Centre National de la Recherche Scientifique :

« L'Académie des Sciences,

Considérant

l'importance sociale de l'analyse et de la mesure du travail humain, le questionnaire adressé à ce sujet par l'Organisation européenne de coopération économique au Conseil économique et le Rapport par lequel celui-ci a répondu (*Journal officiel*, Avis et Rapports du Conseil économique, 1954, n° 10, p. 299-305);

que ce Rapport, après avoir critiqué les méthodes en pratique (p. 301-303), en propose une nouvelle (p. 303), qui consisterait « à mesurer directement des efforts dynamiques par des appareils à quartz piezoélectrique » ;

que les appareils en question, décrits dans plusieurs publications, mesurent les réactions au sol et peuvent donc déceler des efforts musculaires, mais ne peuvent permettre d'évaluer ni l'intensité des divers efforts musculaires, ni le travail qu'ils fournissent, ni l'énergie qu'ils consomment;

que ce Rapport postule (p. 304) « que l'intensité de l'effort musculaire est la cause principale de la fatigue de l'ouvrier » ;

enfin qu'après l'audition de ce Rapport le Conseil économique a formulé (p. 309) l'Avis « qu'un programme de recherches scientifiques sur les mesures du travail humain soit élaboré et inscrit au programme de financement de la recherche scientifique et fasse l'objet d'un service rattaché » à divers ministères;

vu la complexité du problème, complexité qui n'apparaît pas nettement dans le Rapport présenté au Conseil économique;

Émet le vœu :

que les études et recherches scientifiques sur le travail humain soient encouragées en France et dans l'Union française, mais restent contrôlées par les institutions chargées de diriger la recherche scientifique;

qu'un « accent préférentiel » ne soit pas mis sur le procédé ne pouvant donner que des résultats insuffisants, qui est préconisé et qualifié de « mesure directe des efforts dynamiques » par le Rapport présenté le 10 mars 1954 au Conseil économique. »

La séance est levée à 17 h.

R. C.

ADDENDA.

(*Comptes rendus* du 16 mai 1955.)

Note présentée le même jour, de MM. *Raymond Marchal, Jean Bertin, Marcel Kadosch* et *François Paris,* Mécanisme de la déviation des jets propulsifs :

Pages 1966 et 1967, *ajouter* les figures 1 à 4 ci-dessous qui ont été omises :

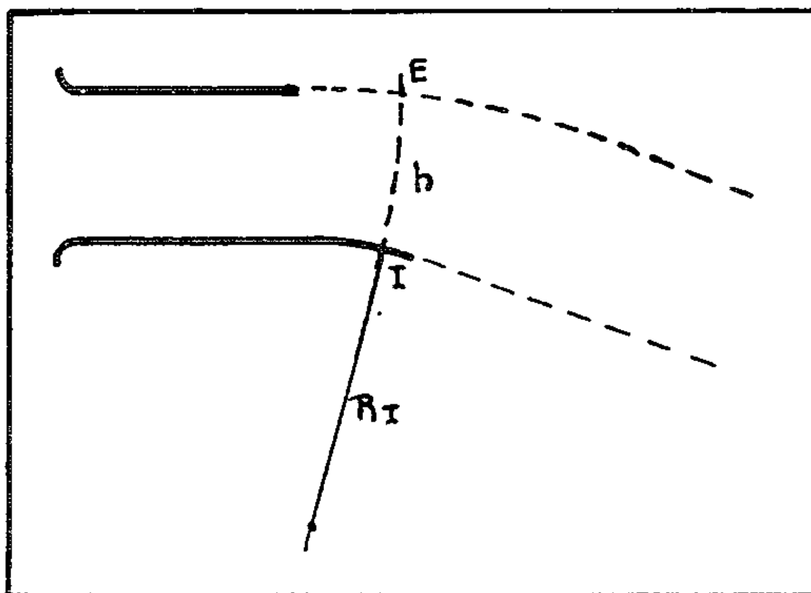
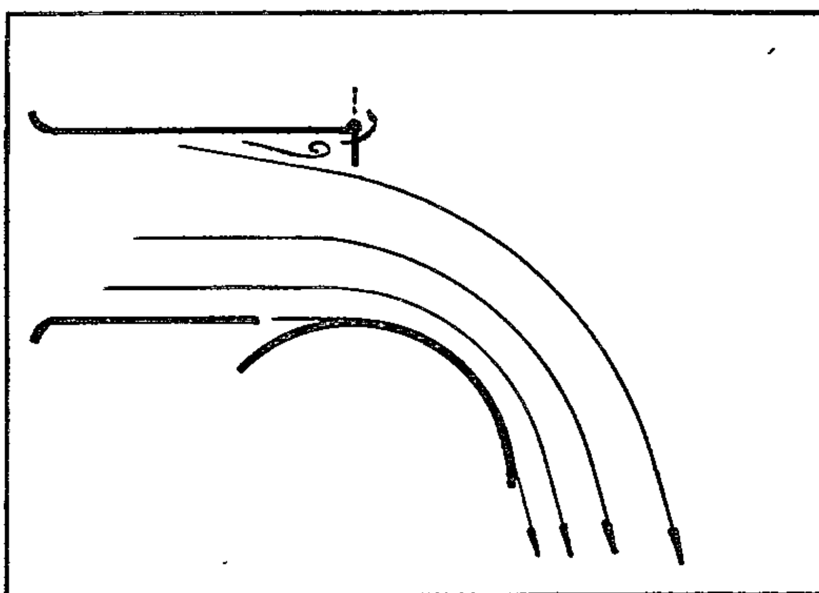


Fig. 1.


Fig. 2.

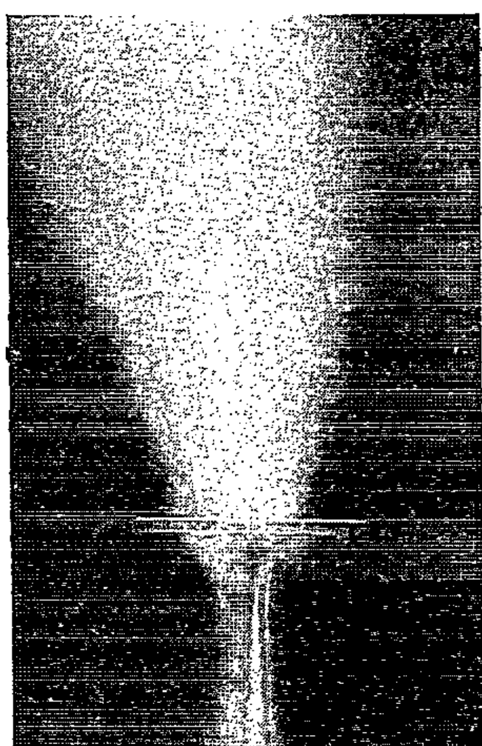

Fig. 3.


Fig. 4.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE

DES PUBLICATIONS PÉRIODIQUES REÇUES PENDANT L'ANNÉE 1954.

L'Académie des sciences exprime ses remercîments aux Établissements qui lui ont envoyé leurs Publications.

La cote qui suit le titre de chaque périodique est celle de l'*Inventaire des périodiques scientifiques des bibliothèques de Paris* (1); les cotes du supplément I de cet inventaire portent un indice en chiffres, celles du supplément II, un indice en lettres.

Le titre des périodiques nouvellement créés est inscrit en caractères gras.

Publications des Institutions internationales.

— Académie internationale d'histoire des sciences : *Collections de travaux* (Paris).
— Association internationale de Cinéma scientifique. Comité permanent du film de recherches : *Bulletin* (*Le film de recherches*) (Göttingen).
— Bureau international du travail (Genève) : *Nouvelles du B. I. T.*
— Centre international de l'enfance : *Courrier* (Paris).
— Centre international de synthèse : *Revue d'histoire des sciences et de leurs applications* (Paris).
— Collège international pour l'étude scientifique des techniques de production mécanique : *Annales* (Lausanne).
— Comité international des poids et mesures : *Procès-verbaux des séances*, C 564.
— Commission permanente des Congrès séricicoles internationaux : *Revue du ver à soie* (Alès).
— Conseil international des Unions scientifiques : *Quarterly Bulletin of information* (Paris); *The Year Book* (London).
— Organisation des Nations Unies : *La Cartographie mondiale* (New York).
— Organisation des nations unies pour l'éducation, la science et la culture (UNESCO) : *Bulletin à l'intention des bibliothèques; Centro de cooperation cientifica para America Latina* (Montevideo); *Le Courrier* (Paris).
— Union astronomique internationale : *Quarterly Bulletin on Solar activity* (Zurich); *Transactions* (Cambridge).
— Unions astronomique et géodésique-géophysique internationales. Bureau international de l'heure : *La deuxième opération internationale des Longitudes.*

(1) Paris, Masson, 1924-1925; 4 fasc. et 2 suppléments (1929-1939), 23cm.

— Union géodésique et géophysique internationale : *Bulletin d'information.*

— Id. Association de géodésie (Thailand). *Report on the geodetic work of the Survey department* (Bangkok).

— Id. Association de météorologie : *Procès-verbaux des séances* (*Actes de l'association*), U 35[A] ; *Résumé des communications; Réunion de Rome. Programme.*

— Id. Association de volcanologie : *Bulletin volcanologique* (Napoli), B 2542[2].

— Union internationale de physique pure et appliquée : *Circulaire d'information générale* (Paris).

— Union internationale des sciences biologiques. Embryological Section : *Proceedings of the symposium.*

— Union internationale d'histoire des sciences : *Archives internationales d'histoire des sciences* (Paris).

— Union internationale pour la protection de la nature : *Bulletin d'information* (Bruxelles).

EUROPE.

France.

ANGERS. — Facultés catholiques de l'Ouest : *Bulletin trimestriel.*

AUTUN. — Société éduenne des lettres, sciences et arts et Société d'histoire naturelle : *L'Eduen.*

BESANÇON. — *Annales françaises de chronométrie*, A 1096[A].

BORDEAUX. — Société Linnéenne : *Actes*, B 881.

— *Le Botaniste*, B 703.

CHARENTON. — *Le miel de France.*

CLERMONT-FERRAND. — Université. Observatoire du Puy-de-Dôme : *Bulletin*, O 94.

GRENOBLE. — Université : *Annales de l'Institut Fourier.*

JUVISY. — Observatoire : *Annuaire astronomique et météorologique Camille Flammarion*, A 1262.

LE MANS. — Société d'agriculture, sciences et arts de la Sarthe : *Bulletin*, B 1735.

LILLE. — Laboratoire d'astronomie : *Contribution.*

LYON. — *L'avenir médical*, A 2631.

— *Encyclopédie vétérinaire périodique.*

MARSEILLE. — Faculté des sciences : *Annales*, A 310.

— Institut français d'Outre-Mer : *Études d'Outre-Mer.*

— Musée colonial : *Annales*, A 865.

MULHOUSE. — Société industrielle : *Bulletin trimestriel*, B 1634.

NANCY. — Académie de Stanislas : *Mémoires*, M 558; *Table alphabétique des publications.*

— École nationale des eaux et forêts et Stations de recherches et expériences forestières : *Annales*, A 854[1].

— École nationale supérieure de géologie appliquée et de prospection minière de l'Université : Science de la terre (Annales).

NOGENT-SUR-MARNE. — Ministère de la France d'Outre-Mer. Direction de l'agriculture, de l'élevage et des forêts : *L'agronomie tropicale; Bulletin agronomique* (*Annales du centre de recherches agronomiques de Bambey au Sénégal*).

PARIS. — Académie d'agriculture de France : *Comptes rendus hebdomadaires des séances*, B 1861.

— Académie de médecine : *Bulletin*, B 894; *Règlement et personnel*, R 305.
— Académie de pharmacie : *Annales pharmaceutiques françaises*.
— Académie des sciences : *Annuaire*, I 235; *Comptes rendus hebdomadaires des séances*, C 758; *Index biographique des membres et correspondants*.
— Alliance française : *Assemblée générale*.
— Association amicale des anciens élèves de l'École centrale des arts et manufactures : *Annuaire*, A 1280.
— Association amicale de secours des anciens élèves de l'École normale supérieure : [*Annuaire*], A 2386.
— Association des chimistes, agriculture et industrie : *Industries agricoles et alimentaires*.
— Association française pour l'avancement des sciences : Voir *Revue générale des sciences pures et appliquées*.
— Bureau des Longitudes : *Annuaire*, A 1370; *Connaissance des temps ou des mouvements célestes à l'usage des astronomes et des navigateurs*, C 921; *Éphémérides nautiques ou extraits de la Connaissance des temps*, C 921.
— Bureau d'études géologiques et minières coloniales : *La chronique des mines coloniales*, C 378^A.
— Centre d'information cuivre, laitons, alliages : *Cuivre, laitons, alliages*.
— Centre d'information du nickel : *Revue du nickel*, R 1293^A.
— Centre national de la Recherche scientifique : *Colloques internationaux*.
— Id. Centre de documentation : *Bulletin analytique*.
— Comité électrotechnique français et Union technique des syndicats de l'électricité : *Revue générale de l'Électricité*, L 183.
— Comité parlementaire pour les sciences et les techniques : **Bulletin**; [*Publications*].
— Compagnie des lampes : *Mazda contact*.
— École normale supérieure : *Annales scientifiques*, A 1120.
— Fédération des syndicats autonomes de l'Enseignement supérieur : *L'Enseignement supérieur*.
— Institut catholique : *Annuaire*, A 1324.
— Institut d'astrophysique : *Contributions*.
— Institut de recherches du coton et des textiles exotiques : *Bulletin analytique; Coton et fibres tropicales*.
— Institut d'hydrologie et de climatologie : *Annales*.
— Institut Henri Poincaré : *Annales*, A 870^A.
— Institut national de la recherche agronomique : *Annales* (Série A : *Annales agronomiques*, A 809; Série B : *Annales de l'amélioration des plantes*; Série C : *Annales des épiphyties*, A 1090; Série D : *Annales de zootechnie;* Série E : *Annales de technologie agricole*).
— Institut océanographique : *Annales*, A 873.
— Institut Pasteur : *Annales*, A 874.
— Laboratoire national de radioélectricité : *Notes préliminaires*.
— Ligue française contre le cancer : *La lutte contre le cancer*, L 185.
— Météorologie nationale : *Bulletin annuel de l'Établissement central de la météorologie; Bulletin annuel du service météorologique de la Métropole et de l'Afrique du Nord; Tableaux climatologiques*.
— Ministère de la France d'Outre-Mer. Direction de l'agriculture, de l'élevage et des forêts : Voir NOGENT-SUR-MARNE.

— Ministère de l'Éducation Nationale : *Bulletin officiel de l'Éducation nationale; L'Éducation nationale.*
— Ministère des Finances : *Statistiques et études financières.*
— Muséum national d'histoire naturelle : *Bulletin.*
— Observatoire de Paris : *Bulletin astronomique*, B 854.
— Office de la recherche scientifique et technique Outre-Mer : *Courrier des chercheurs.*
— Palais de la Découverte : *Conférences.*
— Presses universitaires de France : *Bulletin trimestriel : Moisson de l'esprit.*
— Service historique de la marine : *La revue maritime*, R 1025.
— Service hydrographique de la marine : *Avis aux navigateurs*, A 2647.
— Société astronomique de France : [*Bulletin*] *L'Astronomie*, A 2471.
— Société chimique de France : *Bulletin*, S 413.
— Société de biologie : *Comptes rendus des séances*, C 675.
— Société de chimie industrielle : *Chimie et Industrie*, C 342.
— Société de chimie physique : *Journal de chimie physique et de physicochimie biologique*, J 368.
— Société de géographie : *Annales de géographie*, A 837.
— Société d'encouragement pour l'industrie nationale : *Comptes rendus et conférences.*
— Société de pathologie exotique et de ses filiales : *Bulletin*, B 1488.
— Société des anciens élèves des écoles nationales d'arts et métiers : *Arts et métiers*, A 1400 et B 2506.
— Société des ingénieurs civils de France : *Bulletin*, B 1537; *Mémoires*, M 583.
— Société française de photographie et de cinématographie : *Bulletin*, B 1608.
— Société française des constructions Babcock et Wilcox : *Bulletin technique*, B 2501[1A].
— Société française des électriciens : *Bulletin*, B 1644.
— Société géologique de France : *Bulletin*, B 1619; *Compte rendu sommaire des séances*, C 767; *Mémoires*, M 535.
— Société mathématique de France : *Bulletin*, B 1658.
— Syndicat général de l'optique et des instruments de précision : *Annuaire.*
— Union sociale d'ingénieurs catholiques : *Écho* (*Responsables*), E 18.
— Union technique des syndicats de l'électricité : Voir Comité électrotechnique français et Union technique des syndicats de l'électricité.
— *Annales de chimie*, A 832.
— *Annales de physique*, A 832.
— *Annales des ponts et chaussées*, A 1473.
— *Anthropologie* (*L'*), M 129.
— *Bulletin des sciences mathématiques*, B 1843.
— *Coopération agricole.*
— *Corrosion et anti-corrosion.*
— *Journal de mathématiques pures et appliquées*. J 467.
— *Laboratoires* (*Laboratories*),
— *Mémorial de l'artillerie française*, M 677 *bis*.
— *Nature* (*La*), N 52.
— *Progrès médical* (*Le*), P 684.
— *Revue des Ingénieurs* (*La*).
— *Revue générale des sciences pures et appliquées et Bulletin de l'Association française pour l'avancement des sciences*, R 1362.
— *Revue libérale.*
— *Technique* (*La*) *moderne*, T 50.

— *Tout savoir.*

STRASBOURG. — Université. Faculté des sciences. Institut de physique du globe : *Annales*; [*Publications*].

— Id. Service de la carte géologique d'Alsace et de Lorraine : *Bulletin*, A 63; *Mémoires*, A 63.

TOULON. — Académie du Var : *Bulletin*, B 2526.

TOULOUSE. — Observatoire astronomique et météorologique : *Annales*, A 891; *Rapport annuel.*

— Université : *Annales de la Faculté des sciences*, A 909.

Allemagne.

BAMBERG. — Institut für angewandte Geodäsie : *Bericht über die Tätigkeit; Veröffentlichungen.*

BAD KISSINGEN. — Deutscher Wetterdienst in der U. S. Zone. Zentralamt : *Monatliche Witterungsberichte.*

BERLIN. — Deutsche Akademie der Landwirtschafts Wissenschaften : *Sitzungsberichte.*

— Botanische Garten und Museum : *Willdenowia* (*Mitteilungen*), N 263.

— Deutsche Akademie der Wissenschaften. Forschungs-Institut für Mathematik : *Mathematische Nachrichten.*

— Id. Klasse für Mathematik und allgemeine Naturwissenschaften : *Abhandlungen*, M 944; *Sitzungsberichte*, B 192.

— Id. Klasse medizinische Wissenschaften : *Abhandlungen; Sitzungsberichte.*

— *Zentralblatt für Mathematik*, C 167^A.

BONN. — Naturhistorische Verein der Rheinlande und Westfalen : *Decheniana*, V 89.

DUSSELDORF. — *Arbeitsgemeinschaft für Forschung des Landes Nordshein-Westfalen.*

GÖTTINGEN. — Akademie der Wissenschaften. Mathematisch-physikalische Klasse : *Nachrichten*, N 5.

GREIFSWALD. — Universität : *Wissenschaftliche Zeitschrift.*

HALLE A/SALLE. — Deutsche Akademie der Naturforscher (Leopoldina) : *Nova acta leopoldina*, M 945.

— Martin Luther Universität Halle-Wittenberg : *Wissenschaftliche Zeitschrift.*

HEIDELBERG. — Astronomische Rechen-Institut : *Astronomischer Jahresbericht.*

— Staatliche Sternwarte : *Mitteilungen*, M 1028; *Veröffentlichungen*, V 107.

LEIPZIG. — Karl Marx Universität : *Wissenschaftliche Zeitschrift.*

MAINZ. — Akademie der Wissenschaften und der Literatur : *Abhandlungen der mathematisch-natürwissenschaftlichen Klasse.*

MÜNCHEN. — Bayerische Akademie der Wissenschaften : *Jahrbuch*, J 28.

— Id. Deutsche geodätische Kommission : *Veröffentlichung* (*Reihe A. B*).

— Id. Math.-natürwissenschaftliche Klasse : *Abhandlungen*, A 36; *Sitzungsberichte*, J 122.

NEUSTADT (Schwarzwald). — Institut für Hirnforschung und algemeine Biologie : **Journal für Hirnforschung.**

POTSDAM. — Astrophysikalische Observatorium : *Mitteilungen*; *Publikationen*, P 815.

— Geophysikaliches Institut : *Abhandlungen.*

— Meteorologische und hydrologische Dienst der deutschen demokratischer Republik : *Erdmagnetisches Jahrbuch.*

STUTTGART. — *Sonderhafte der Zeitschrift für Vermessungswesen.*

Autriche.

INNSBRÜCK. — *Physikertagung Innsbruck.*

WIEN. — Österreichische Akademie der Wissenschaften : *Almanach*, A 427.

— Id. Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse : *Anzeiger*, A 1930; *Denkschriften*, D 38; *Monatshefte für Chemie*, M 1105; *Sitzungsberichte*, S 358.

Belgique.

BRUXELLES. — Académie royale de Belgique. Classe des sciences : *Bulletin*, B 895; *Mémoires*, M 450.

— Académie royale de médecine de Belgique : *Bulletin*, B 899; *Mémoires*, M 452.

— Académie royale des sciences coloniales belge : *Bulletin des séances*, I 263^{A}.

— Institut des Parcs nationaux du Congo belge : *Exploration du Parc national Albert; du parc national de la Garamba; de l'Upemba.*

— Institut royal des sciences naturelles de Belgique : *Bulletin*, B 2016; *Mémoires*, M 676.

— Jardin botanique de l'État : *Bulletin*, B 1995; *Flore générale de Belgique.*

— Société belge de géologie : *Bulletin*, B 1178.

— Université libre : *Revue de l'École polytechnique* (*Bulletin officiel du Cercle polytechnique*).

GAND. — *Archives internationales de pharmacodynamie et de thérapie*, A 2139.

LIÈGE. — Société géologique de Belgique : *Annales*, M 534 (*Bulletin*, *Mémoires*).

— Société royale des sciences : *Bulletin*, B 1738^{A}; *Mémoires*, M 557.

LOUVAIN. — Société scientifique de Bruxelles : *Annales*, A 1101.

MONS. — *Mathesis*, M 146.

UCCLE. — Institut royal météorologique de Belgique : *Contributions; Publications.*

— Observatoire royal de Belgique : *Annales*, A 884; *Annuaire*, A 1315; *Bulletin astronomique*, B 852^{A}; *Communications; Monographie; Observations des taches solaires.*

Bulgarie.

SOFIA. — Académie bulgare des sciences : *Comptes rendus* (*Dokladi*); *Izvestia na bulgarskata Akademia na naoukite;* Spisanie.

— Université. Faculté de biologie, géologie et géographie : *Annuaire.*

Danemark.

KOBENHAVN (COPENHAGUE.) — Geodaetisk Institut : *Bulletin of the seismological station*, S 2403^{1B}; *Meddelelse*, G 219^{B}; *Skrifter* (*Mémoires*).

— Kgl. Danske Videnskabernes-Selskab (Académie royale des sciences et des lettres) : *Biologiske meddelelser*, D 13 et K 58^{1}; *Biologiske skrifter*, S 372; *Matematisk-fysiske meddelelser*, K 59; *Oversigt over selskabets virksomhed* (*Annuaire*), O 279.

— Societates mathematicæ daniæ, fenniæ, islandiæ, norvegiæ, svegiæ : *Mathematica Scandinavica.*

— Zoological Museum of the University : *The Danish Ingolf Expedition.*

Espagne.

BARCELONE. — Consejo superior de investigaciones cientificas. Instituto botanico : *Collectanea botanica.*

— Real Academia de ciencias y artes : *Memorias*, M 693; *Nomina del personal academico y anuario de la corporation.*

BILBAO. — Asociacíon nacional de quìmicos de España : *Revista (Quimica e industria).*

GRANADA. — Consejo superior de investigaciones cientificas. Patronato « Santiago Ramon y Cajal ». Universidad. Instituto nacional de parasitologia : *Revista iberica de parasitologia.*

MADRID. — Comision nacional de astronomia : **Publicacion.**

— Consejo superior de investigaciones cientificas : Biblioteca general : *Boletin semestral.*

— Id. Patronato « Alfonso el Sabio ». Instituto de investigaciones geologicas « Lucas Mallada » : *Estudios geologicos.*

— Id. Instituto « Jorge Juan » de matematica y Real Sociedad matematica española : *Gaceta matematica; Revista matematica hispano-americana.*

— Id. Instituto nacional de geofisica : *Revista de geofisica.*

— Voir Real Sociedad española de fisica y quìmica.

— Id. Patronato « Alonso de Herrera ». Instituto botanico « Antonio Cavanilles » : *Anales (Anales del Jardin botanico de Madrid).*

— Id. Instituto de edafologia y fisiologia vegetal : *Anales de edafologia y fisiologia vegetal.*

— Id. Instituto « Jaime Ferran » de microbiologia : *Microbiologia española.*

— Id. Instituto « Jose Celestino Mutis » : *Farmacognosia.*

— Id. Id. Laboratorio de citogenetica : *Genetica iberica.*

— Id. Patronato « Diego Saavedra Fajardi ». Instituto de estudios africanos : *Archivos.*

— Id. Instituto « Juan Sebastian Elcano » : *Estudios geograficos.*

— Id. Instituto « Nicolas Antonio » : *Bibliotheca hispana.*

— Id. Patronato « Juan de la Cierva » de investigacion tecnica : *Revista de ciencias aplicada.*

— Id. Instituto del hiero y del acero : [*Publications*].

— Id. Instituto nacional de racionalizacion del trabajo : *Revista.*

— Id. Instituto tecnico de la construccion y del cemento : *Informes de la construccion.*

— Id. Patronato « Santiago Ramon y Cajal ». Instituto Cajal de investigaciones biologicas : *Trabajos.*

— Id. Instituto de ciencias naturales « Jose de Acosta » : *Boletin de la Real Sociedad española de historia natural*, A 691.

— Id. Instituto de medicina experimental : *Archivos de medicina experimental.*

— Id. Id. Laboratorio de farmacia galenica : *Galenica Acta.*

— Id. Instituto español de entomologia : *Eos, revista española de entomologia; Graellsia, revista de entomologia españoles.*

— Observatorio astronomico : *Anuario*, A 1908; *Boletin astronomico.*

— Real Academia de ciencias exactas, fisicas y naturales : *Memorias*, M 692 et 690^{A}; *Revista*, R 755.
— Real Sociedad española de fisica y quimica : *Anales* (A : *Instituto de fisica*; B : *Instituto de quimica*), A 689; *Bodas de Oro*.
— Real Sociedad española de historia natural : Voir Patronato « Santiago Ramon y Cajal ». Instituto de ciencias naturales « Jose de Acosta ».
SAN FERNANDO (CADIZ). — Instituto y Observatorio de marina : *Almanaque nautico*, A 555.
VALENCIA. — Consejo superior de investigaciones cientificas. Patronato « Santiago Ramon y Cajal ». Instituto nacional de ciencias medicales : *Archivos español de morfologia*.
ZARAGOZA. — Consejo superior de investigaciones cientificas. Patronato « Juan de la Cierva Codorniu ». Instituto del combustible : *Combustibles*.
— *Universidad*, U 104^{A}.

Finlande.

HELSINKI. — Geofysiikan Leura (Geophysical Society of Finland) : *Geophysica*.
— Merentutkimusleutoksen (Havsforskinstitutets : *Julkaisu* (*Skrift*), M 735^{1}.
— Societas geographica fenniae : *Fennia*, F 32.
— Societas scientarium fennica (Finska Vetenskaps Societeten) : *Arsbok-Vuosikirja*, S 395^{1}; *Bidrag till Kännedom af Finlands natur och Folk*, B 318; *Commentationes physico-mathematicae*, C 573 *bis*.
— Suomalainen Tiedeakatemia (Academia scientiarum fennica) : *Annales* (*Toimituksia*), S 750; *F. F. Communications; Sitzungsberichte der finnischen Akademie der Wissenschaften* (*Proceedings*), S 352.
— Id. Geophysikalische Observatorium : *Veröffentlichungen*.
— University. Institute of meteorology : *Papers* (*Mitteilungen*), M 1053^{B}.

Grande-Bretagne.

BIRMINGHAM. — Natural history and philosophical Society : *Proceedings*, P 525.
CAMBRIDGE. — Observatories : *Contributions*.
— Philosophical Society : *Biological Reviews*, P. 536^{1}; *Proceedings*, P 536.
— University : *Report of the observatories syndicate*, C 48.
EDINBURGH. — Geological Society : *Transactions*, T 306.
— Royal Society : *Proceedings*, P 602; *Transactions*, T 402; *Year Book*.
GLASGOW. — University : *Calendar*, G 358.
GREENWICH. — Royal Observatory : *Report of the Astronomer Royal to the Board of visitors*, R 429.
— Voir CAPE OF GOOD HOPE.
HAILSHAM. — Nautical Almanac Office : *The nautical almanac and astronomical ephemeris*, N 73.
HARPENDEN. — Rothamsted experimental Station : *Report*, B 507^{1A}; [*Reprints*].
LONDON. — British aluminium Company : *Light metals Bulletin*.
— British interplanetary Society : *Journal*.
— Chemical Society : *Journal*, M 601.
— Discovery Investigations : *Discovery Reports*, D 222^{A}.

— Geological Society : *Proceedings; Quarterly Journal*, Q 11.
— Institution of electrical Engineers : *Science abstracts* (A : *Physics;* B : *Electrical Engineers*), S 180.
— Institution of mechanical Engineers : **The Chartered mechanical Engineer**; *Proceedings*, P 560.
— Id. Automobile division : *Proceedings*.
— Linnean Society : *Journal* (*Botany, Zoology*), J 838; *Proceedings*, P 565.
— Mathematical Society : *Proceedings*, P 569.
— Meteorological Office : *Annual Report of the Director*, M 779[E]; *Geophysical Memoirs*, M 783; *Meteorological extracts from the annual Reports of British Colonies*; *Meteorological observations*; *Monthly Weather Report*, M 781; *Notes on meteorological observations made in British Colonies and Protectorates; Professional Notes*, M 784.
— Royal astronomical Society : *Memoirs*, M 608; *Monthly Notices*, M 1256; *Occasional Notes*.
— Royal geographical Society : *Geographical Journal*, C 231.
— Royal Institution of Great Britain : *Proceedings*, N 258; *Records*, R 196[I].
— Royal Society : *Notes and Records; Philosophical Transactions*, P 225; *Proceedings*, A 72; *Year Book*, Y 20.
— Royal Society of medicine : *Proceedings*, P 603.
— Science Museum Library : *List of accessions to the Library*, S 207 *bis*[A].
— *Endeavour*.
— **Journal of nuclear energy.**
— *Nature*, N 51.
— *The philosophical magazine*, P 223.
— *Vacuum*.

LONG ASHTON. — University of Bristol. Agricultural and horticultural Research Station (The National fruit and cider Institute) : *The annual Report*.
MANCHESTER. — Literary and philosophical Society : *Memoirs and Proceedings*, M 627.
OXFORD. — *Oxford economic papers*.
RAINHAM. — *Murex Review*.
SOUTHPORT. — Auxiliary Observatory (The Fernley Observatory) : *Annual Report and results of meteorological observations*, B 671.
TEDDINGTON. — National physical Laboratory : *Notes on applied science; Report of the year*, N 26.
WORMLEY. — National Institute of oceanography : *Discovery Reports* D 222[A].
— National oceanographic Council : *Annual Report*.

Grèce.

THESSALONIKI. — Université. Laboratoire de zoologie : [*Publications*].

Hongrie.

BUDAPEST. — Institut de recherches d'économie hydraulique : *Vizügyi Közlemenyck* (*Revue d'hydraulique*).

— Magyar Tudomanyos Akademia (Academie scientiarum hungaricæ) : *Acta agronomica; Acta biologica; Acta chimica; Acta geologica; Acta mathematica; Acta medica; Acta morphologica; Acta physica; Acta physiologica* : *Acta technica; Acta veterinaria.*

— Université. Institut mathématique : *Publicationes mathematicæ collectæ.*

SZEGED. — Université. Institut Bolyaia : *Acta scientiarum mathematicarum*, A 125^A.

Irlande.

DUBLIN. — Royal Dublin Society : *The scientific Proceedings*, J 845.

— Royal Irish Academy : *Minutes of Proceedings; Proceedings*, P 600.

Italie.

BOLOGNE. — Osservatorio astronomico universitario : *Pubblicazioni*, P 784 *bis*.

CITTA' DEL VATICANO. — Pontificia academia scientarum : *Commentationes*, P 354^1A; *Scripta varia.*

— Specola astronomica Vaticana : *Comunicazione Serie; Ricerche astronomiche.*

— Id. Laboratorio astrofisico : *Ricerche spettroscopiche.*

FIRENZE. — Istituto geografico militare : *Bollettino di geodesia e scienze affini; l'Universo*, U 202.

MILANO. — Istituto lombardo di scienze e lettere : *Rendiconti*. R 175.

— Politecnico : *Pubblicazioni.*

— Società italiana di chemioterapia : **Giornale italiano di chemioterapia.**

— Società lombarda di scienze mediche e biologiche : *Atti*, A 2567 et A 2566^A.

MODENA. — Accademia di scienze, lettere ed arti : *Atti e memorie*, M 710.

— Università. Observatorio geofisico : *Pubblicazioni*, P 783.

NAPOLI. — Società italiana di biologia sperimentale : *Bollettino*, 618^1.

PADOVA. — Università : *Rendiconti del Seminario matematico*, R 329^B.

PALERMO. — Circolo matematico : *Rendiconti*, R 329.

— Istituto botanico e giordino coloniale : *Lavori*, L 47^A.

PISE. — Università. Facolta d'Ingegneria : *Pubblicazioni*, R 177 *bis*^1.

ROMA. — Accademia nazionale dei Lincei : *Annuario*, A 1851; *Atti* (*Memorie; Rendiconti*), A 2546.

— Accademia nazionale dei XL : *Annuario generale.*

— Consiglio nazionale delle Ricerche : *La Ricerca scientifica*, B 567^A.

— Istituto superiore di Sanità : *Rendiconti.*

— Ministero dell' agricoltura e delle foreste. Direzione generale della produzione agricola; *Annali della sperimentazione agraria*, A 1448^A.

TORINO. — Accademia delle scienze : *Atti*, A 2547.

— Università degli studi : *Annuario*, R 177 *bis*^2.

TRIESTE. — Osservatorio geofisico : *Pubblicazioni.*

VENEZIA. — Centro studi talassografici del Consiglio nazionale delle ricerche : *Archivio di océanografia e limnologia.*

— Istituto veneto di scienze, lettere ed arti : *Atti*, A 2571.

Luxembourg.

LUXEMBOURG. — Institut grand-ducal. Section des sciences naturelles, physiques et mathématiques : *Archives*, S 484.

Monaco.

MONACO. — Institut océanographique : *Bulletin*, B 2015.

Norvège.

BERGEN. — Norske Institutt for kosmisk fysikk : *Publikasjoner*, P 882[A].
— Université : *Årbok ; Årsmelding*.

OSLO. — Norske meteorologiske Institutt : *Norsk meteorologisk Årbok*, N 214.
— Norske videnskaps-Akademi : *Astrophysica Norvegica*, A 2490[1A]; *Geofysiske Publikasjoner*, G 221 *bis; Scientific results of the norwegien antartic expeditions.*

Pays-Bas.

AMSTERDAM. — Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen : *Jaarboek; Proceedings*, K 81 ; *Verhandelingen*, V 25.
— Wiskundig Genootschap : *Nieuw archief voor Wiskunde; Wiskundige opgaven met de oplossingen*,
— **Acta phytotherapeutica**.
— *Excerpta medica* (Section II; *Physiology*, *Biochemistry and Pharmacology;* Section XVI : *Cancer*).
— *Physica* (Série IV A *des Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles*), P 304[B].

DE BILT. — Koninklijk Nederlandsch meteorologisch Instituut : *Jaarboek*, M 816; *Mededeelingen en Verhandelingen* [*Publications*]*; Seismic Records at De Bilt*, S 272; *Upper air data.*

HAARLEM. — Société néerlandaise de zoologie : *Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles* (Série IV B) : *Archives néerlandaises de zoologie*, A 2184[B].
— Teyler's genootschap : *Archives du Musée Teyler*, A 2162.

LEIDEN. — Sterrewacht : *Annalen*, A 784.
— University. Kamerlingh Onnes Laboratory : *Communications*, C 606.

Pologne.

KRAKOW (CRACOVIE). — Académie polonaise des sciences et des lettres (Polska Akademija Umiejetnesci) : *Sprawozdania z czynnosci i posiedzen*, S 569[1].

— Id. Classe des sciences mathématiques et naturelles : *Katalog polskiej literatury matematyczno-przyrodniczej; Materiały do fizjografii Kraju.*

— Société géologique de Pologne : *Annales* (*Rocznik polskiego Towarzystwa geologicznego*), R 1704².

LUBLIN. — Université Marie Curie-Sklodowska : *Annales.*

POZNAN. — Société des amis des sciences (Towarzystwo Przyjaciol nauk) : *Bulletin*, B 1526ᴬ; *Katalog.*

TORUN. — Towarzystwo naukowa : *Sprawozdania.*

WARSZAWA. — Académie polonaise des sciences (Polska Akademia nauk) : *Bulletin; Nauka Polska*, N 71¹ᴬ; **Sprawozdania z czynnosci i prac.**

— Id. Instytut historii kultury materialnej : **Kwartalnik historii kultury materialnej.**

— Id. Komitet geologiczny : *Acta geologica polonica; Palaeontologia polonica.*

— Institut central de documentation technique et scientifique (Glowny Instytut dokumentacji naukowo technieznej) : *Polish technical abstracts.*

— Institut hydrologique et météorologique de Pologne (Panstwowy Instytut hydrologiczno-meteorologiczny) : *Bulletin du service hydrologique et météorologique* (*Wiadomosci służby hydrologicznej i meteorologicznej*), P 31ᴮ; *Prace* (*Travaux*), E 438ᴬ; *Roczniki* (*Annuaire*) (*fenologiczny*), R 1704¹ᴬ.

— Société botanique de Pologne (Polskie Towarzystwo botaniczne) : **Acta agrobotanica;** *Acta societatis botanicorum poloniae*, A 134¹; **Fragmenta floristica et geobotanica; Monographiae botanicae.**

— Société des sciences et des lettres (Societas scientiarum Varsaviensis) (Towarzystwo naukowe Warszawkie). Classe des sciences mathématiques et physiques : *Sprawozdania z posiedzen* (*Comptes rendus des séances*), C 671.

WROCLAW. — Société des sciences et des lettres (Wroclawskie Towarzystwo Naukowe) : *Comptes rendus; Katalog wydawnictw; Prace* (*Travaux*).

— Société zoologique de Pologne : *Zoologica poloniae.*

Portugal.

COIMBRA. — Universidade. Museu e laboratorio mineralogico e geologico e centro de estudios geologicos : *Memorias e noticias.*

— Id. Observatorio astronomico : *Efemerides astronomicas*, E 303; **Publicacões.**

— *Noticias pharmaceûticas*, N 259ᴬ.

LISBOA. — Instituto bacteriologico Camera Pestana : *Arquivos*, A 2118.

— Serviços geologicos de Portugal : *Comunicacões*; [*Publications*].

— *Portugaliae mathematica.*

PORTO. — Universidade. Faculdade de ciencias : *Anaïs*, A 655¹; *Publicacões do Instituto de botânica « Dr. Gonçalo Sampaio ».*

SETUBAL. — *A prévisão do tempo.*

Roumanie.

BUCURESTI. — Academiei Republicii populare romine : *La science dans la République populaire roumaine.*

— Id. Institutul de endocrinologie « Prof. C. I. Parhon » : *Studii si cercetari de endocrinologie.*

JASI. — Id. Filiale Jasi : *Studi si cercetari stiintifice.*

Suède.

GÖTEBORG. — Kungl. Vetenskaps-och Vitterhets-Samhälles : *Bihang*, B 330[A]; *Handlingar*, G 374; *Reports of the Swedish Depp-sea expedition* 1947-1948.

STOCKHOLM. — Kungl. Svenska Vetenskapsakademien : *Acta psychiatrica et neurologica scandinavica*, A 131[1]; *Arkiv for Astronomi*, B 331; *Arkiv för Fysik*, B 331; *Arkiv för Geofysik*, B 331; *Arkiv för Kemi*, B 331; *Arkiv för Matematik*, B 331; *Arkiv för Mineralogi och Geologi*, B 331; *Arkiv för Zoologi*, B 331; *Arsbok*, K 67; *Avhandlingar i naturskyddsärenden*; *Handlingar*, S 775; *Levnadsteckningar*, L 59 *bis*.

— Observatorium : *Annaler* (*Astronomiska iakttagelser och undersökningar a Stockholms Observatorium*), A 2490.

— Sveriges geologiska Undersökning : *Årsberättelse; Avhandlingar och Uppsatser; Förteckning; Kartblad.*

— *Acta mathematica*, A 126.

UPPSALA. — Läkareförening : *Förhandlingar* (*Acta Societatis medicorum upsaliensis*), U 212.

— Regiæ Societatis Scientiarum Upsaliensis (Kungl. Vetenskaps-Societeten) : *Årsbok;* A 2324; *Nova Acta*, A 125.

— Université : *Uppsala universitets Årsskrift* (*Acta universitatis uppsaliensis*), U 213.

— Id. Geografiska Institution : *Skrifter* (*geographica*).

— Id. Meteorologiska Institutionen : *Meddelande; Observations séismographiques de l'Observatoire géographique de Kiruna.*

— Id. Observatoire météorologique : *Bulletin mensuel*, B 2318; *Observations séismographiques*, O 81.

Suisse.

BÂLE. — Société de chimie helvétique : *Helvetica chimica acta*, H 52.

— Université. Bibliothèque : *Catalogue des écrits académiques suisses*, C 97.

BERNE. — Bibliothèque nationale suisse : *Bibliographia scientiæ naturalis helvetica*, B 244[2].

GENÈVE. — Observatoire : *Publications*, O 29.

— Société de physique et d'histoire naturelle : *Archives des sciences*, B 313.

— *Enseignement mathématique* (*L'*), E 278.

— *Journal de chimie physique*. Voir PARIS : Société de chimie physique.

LAUSANNE. — Société vaudoise des sciences naturelles : *Bulletin*, B 1862.

ZURICH. — Eidgenössiche Sternwarte : *Publikationen*, P 812.

— Id. International Astronomical Union : Voir **Publications des Institutions internationales.**

— Schweizerische meteorologische Zentralanstalt : *Annalen*, S 165.

— Société helvétique des sciences naturelles : *Mémoires*, D 37 et N 109.

Tchécoslovaquie.

BRATISLAVA. — Academia scientiarum et artum slovaca (Slovenská Akademia vied a umeni); *Biologia; Ekonomicky Casopis; Geograficky Casopis; Narodopisny Sbornik.*

BRNO. — Moravskoskzské Akademie věd přirodnick : *Prace* (*Acta academiæ scientiarum naturalum Moravo Silesiacæ*), A 140[1].

— Université Masaryk. Faculté de médecine : *Scripta medica*, P 835[2].

— Id. Faculté des sciences : *Publications* (*Spizy*), S 558.

— Vysokà škola žemědělskà (Faculté d'agriculture) : *Acta universitatis agriculturæ et sylviculturæ* (*Sbornik vysoké školy zemědělské v Brné*).

ONDŘEJOVĚ. — Ceskoslovenska Akademie věd. Astrofysikalni Observatoře : *Publikace*.

PRAHA. — Central mathematical Institute : *Tchekoslovaski matematitcheski Journal* (*Časopsis pro Pěstování matematiky*), C 89.

— Ceska Akademie ved a umeni (Académie tchèque des sciences et des arts); *Bulletin international*, B 2197; *Collection of czechoslovak chemical communications; Czechoslovak Journal of physics: Czechoslovak mathematical Journal: Rozpravyk*, R 1740.

— Ceskoslovenska Akademie věd. Astronomical Institutes of Czechoslovakia : *Bulletin*.

— Id. Observatoire national : *Publications*, P 833[1].

— Královské české společnosti nauk (Société royale des sciences de Bohême) : (*Věstnik*, (*Mémoires*).

Turquie.

ANKARA. — Université. Faculté des sciences : *Communications*.

ISTANBUL. — Teknik Üniversitesi : *Bülteni*.

— Université. Faculté des sciences : *Revue* (*Istanbul üniversitesi fen fakültesi mecmuasi*), I 384[B].

Union des Républiques Soviétiques Socialistes.

BAKOU. — Académie des sciences d'Azerbaidjan : *Dokladi; Izvestia*.

ERIVAN. — Académie arménienne des sciences : *Doklađi; Izvestia; Soobchenia biourakanskoi Observatori*.

KASAN. — Université V. I. Oulianova-Lenine. Astronomitcheskoi Observatori V. P. Engeligardta : *Izvestia: Ouchenie zapiski* (*Bioulletini*), O 270 et I 405.

— Id. Bureau astronomique : *Astronomitcheski cirkular*.

KIEV. — Académie des sciences de l'Ukraine : *Visnik*.

— Id. Institut de botanique : *Flora U. R. S. R.*

— Id. Institut mathématique : *Oukranisky matematitcheski Journal*.

— Kievskoi Astronomitcheskoi Observatori : *Publikatsy*.

LÉNINGRAD. — Académie des sciences. Voir MOSCOU.

— Université Ydanova. Institut mathematico-mécanique. Série des sciences mathématiques : *Astronomia* (*Travaux de l'Observatoire astronomique*).

MINSK. — Académie des sciences de Bielorussie : *Vestsi*.

— Id. Institut biology : Sbornik nautchnik Troudov.

— Id. Institut ekonomiki : Otcherki ekonomitcheskoi geografy.

— Id. Institut lesa : Sbornik nautchnik Troudov.

— Id. Institut melioratsy, vodiogo i bolotnogo koziaistva : Sbornik nautchnik Troudov.

— Id. Institut sotcialistitcheskogo seliskogo koziaistva : Sbornik nautchnik Troudov.

— Id. Institut Torfa : Sbornik nautchnik Troudov.

MOSCOU. — Académie des sciences de l'U. R. S. S. : *Astronomitcheski Journal*, R 1720; *Biokimia; Botanitcheski Journal; Dokladi*, C 628; *Fisiologitcheski Journal*, R 1721[A]; *Izvestia* (*Otdelenia kimitcheskik nauk, teknitcheskik nauk; Seria biologitcheskaia, fisitcheskaia, geografitcheskaia, geofizitcheskaia, geologitcheskaia, matematitcheskaia*); *Journal analititcheskoi kimi; Journal eksperimentalinoi i teoretitcheskoi fisiki; Journal fisitcheskoi kimi; Journal obtchei biologi; Journal obtchei kimi; Journal prikladnoi kimi; Journal tecknitcheskoi fisiki; Journal vischei nervnoi deiatelinosti umeni I. P. Pavlova; Kolloidniai Journal; Matematitcheski Sbornik*, R 225; *Microbiologia; Nauchnopopuliarnaia seria; Ouspeki astronomitcheskik nauk; Ouspeki fisicheskik nauk; Ouspeki kimi; Ouspeki sovremennoi biologi; Potchvovedenie; Priroda*, P 479[1A]; *Sovetskaia etnografia; Vestnik* (*Nouvelle;*); *Voproci ekonomiki; Zoologitcheski Journal*, R 1612[1].

— Id. Conseil astronomique : *Peremennie zvezdi.*

— Id. Institut d'astronomie théorique : *Bioulleteni; Ephemeridi malik planet.*

— Id. Institut de botanique : [*Publications*].

— Id. Institut de mécanique : *Prikladnaia matematika i mekanika.*

— Id. Institut d'informations scientifiques : **Referativniy Journal (Astronomia-geodesia; biologia; fisika; geologia-geografia; kimia; matematika; mekanika).**

— Id. Institut paléontologique : *Troudi.*

— Id. Instituts paléontologique et des sciences géologiques : [*Publications*]; *Troudi.*

— Id. Observatoire astrophysique de Crimée : *Izvestia.*

— Id. Société panunioniste d'astronomie et géodésie : *Bioulleteni vsesoioznogo astronomo-geodesitcheskogo Obtchestva.*

— Id. Société panunioniste de géographie : *Izvestia vsesoioznogo geografitcheskogo Obtchestva.*

— Id. Société panunioniste de minéralogie : *Zapiski vsesoioznogo mineralogitcheskogo Obtchestva.*

— Glavnaia astronomitcheskaia Observatoria : [*Publications*].

— Société mathématique : *Ouspeki matematitcheskik nauk.*

— Université M. L. Lomonosov. Institut astronomique Sternberg : *Soobchenia* (*Communications*); *Troudi.*

ODESSA. — Odessky gosoudarstvenni Universitet imeni I. I. Metchnikov. Astronomitcheskoi Observatori : *Izvestia.*

POULKOVO. — Académie des sciences de l'U. R. S. S. Glavnoï astronomitcheskoi Observatori : *Izvestia; Troudi.*

RIGA. — Académie des sciences de Lettonie : *Latvijas psr zimatnu akademijas Vestis* (*Izvestia*).

— Id. Institut de chimie : *Kimia boratov;* [*Publications*].

— Id. Institut de microbiologie : *Troudi* (*Zinatniske Raksti*).

— Id. Institut d'énergétique et électrotechnique : **Voprosy energetiki.**

— Id. Institut des problèmes forestiers : *Troudi Instituta lesokoziastvennik problem;* (*Raksti*).

— Id. Institut Raksti : **Potchva i ourajai (Sbornik naoutchnoissledovateliskik rabot institoute potchvovedenia i zemledelia); Sbornik troudov institoute zootekniki i zoogigieny; Troudi institoute eksperimentalinoi meditcini; Troudi institouta lesokozieistvennyk problem.**

— Id. Otdelenie biologitcheskik i seliskokoziaistvennyk nauk : **Voprosy pitania.**

STALINABAD. — Académie des sciences de l'U. R. S. S. Filiale du Tadjikstan. Observatoire. astronomique : *Bioulleteni.*

TALLINN. — Académie des sciences de l'Esthonie : *Toimetised* (*Izvestia*); [*Publications*].
— Id. Institut de biologie : *Troudi.*
— Id. Institut de botanique et de zooologie : **Eesti NSV Flora**; [*Publications*].

TARTU. — Académie des sciences de l'Esthonie. Observatoire astronomique de Tartu : *Publikatsioonid*, O 26.

TASHKENT. — Astronomik Observatoriasining : *Asarlari* (*Troudi*).

TBILISI (TIFLIS). — Académie des sciences de Géorgie : *Soobchenia* (*Communications*).
— Id. Institut de botanique : *Troudi*, T 440[A].
— Id. Institut de mathématiques A. M. Razmadze : *Troudi.*
— Id. Institut de zoologie : *Troudi.*
— Id. Observatoire astrophysique d'Abazie : *Bioulleteni.*
— Visokogoriaia biologitcheskaia stanchia : [*Publications*].

VILNO. — Académie des sciences de Lithuanie. Institut de médecine expérimentale : *Troudi* (*Eksperimentines medicinos ir onkologijos instituto darbei*).

Yougoslavie.

BEOGRAD. — Académie serbe des Sciences : *Bulletin* (*classes des sciences mathématiques et naturelles*), A 101[A]; *Glas* (*Comptes rendus*) (*classes des sciences médicales*), G 354 *bis; Glasnik; Godichniak* (*Annuaire*), G 367; *Posebna izdania* (*Monographie*) (*Institut d'écologie et biogéographie; de constructions mécaniques; de mécanique; classe des sciences mathématiques et naturelles*); *Sbornik Radova* (*Recueil de travaux*) (*Institut de constructions mécaniques; de géologie; de mathématiques; de nutrition;* **Institut « Nicola Tesla »**).
— Id. Astronomsko-Numerichki Institut : *Zbirka astronomsko-numerichkik Radova.*
— Id. Biliothèque centrale : *Acquisitions par échange* (*Pregled razmene*).
— Id. Institut mathématique : *Publications;*
— Id. Observatoire astronomique : *Bulletin.*
— Institut de recherches sur la structure de la matière : *Bulletin of the Institute of nuclear sciences « Boris Kidrich ».*
— Société des mathématiciens et physiciens de la R. P. de Serbie : *Bulletin* (*Vesnik*).
— *Zaštita materijala* (*La protection du matériel*).

LJUBLJANA. — Conseil des académies de la R. P. F. de Yougoslavie : *Bulletin scientifique.*
— Institut slovène du livre : *Kniga* 54.
— Slovenska Akademija znanosti in umetnosti : *Letopis.*
— Id. Razred za matematicne, fizikalne in technicne vede (classe III) : *Razprave* (*Dissertations*).
— Id. Razred za prirodoslovne in medicinske vede (classe IV). Institut za biologico : *Dela* (*Opera*).
— Id. Id. Institut za geografijo : *Geografski zbornik.*

SARAJEVO. — Institut de pisciculture : **Acta ichtyologica.**

SKOPJE. — Musei macedonici scientiarum naturalium : **Acta**; **Annales**; *Fragmenta balcanica.*
— Université. Faculté de philosophie. Section des sciences naturelles : *Annuaire* (*Godichen Sbornik*).

ZAGREB. — Societas scientiarium naturalium croatica (Hrvatsko prirodoslovno drustvo) : *Arkiv za kemiju; Glasnik (periodicum biologorum mathematico-physicum et astronomicum)*, G 359.

— Yougoslavenska Akademija znanosti in umjetnosti : *Bulletin international; Grada za gospodarsku povijest hrvatske; Prirodoslovna Istrazivanja*, P 479[2]; [*Publications*]; *Rad*, R 6; *Razprave.*

ASIE.

Ceylan.

COLOMBO. — National Museum : *Bulletin (Spolia zeylanica)*, S 560.

Chine.

TAIWAN (Formose). — Chinese Association for the advancement of science : *Bulletin.*

Indes.

AGRA. — University : *Journal of Research.*
BANGALORE. — Indian Academy of sciences : *Proceedings*, P 554[1A].
CALCUTTA. — Botanical Society of Bengal : *Bulletin.*
— Zoological Survey of Indian. India Museum : *Records*, R 196.
HOSHIARPUR. — Panjab University. Department of zoology : *Research Bulletin.*
NEW-DELHI. — National Institute of science of India : *Proceedings*, P 574[A].

Iran.

TÉHÉRAN. — *Archives de l'Institut d'Hessarek (Institut Razi).*

Israël.

CAESAREA (Haifa). — Department of Fisheries. Sea Fisheries Research Station : *Bulletin.*
KEFAR-MALAL. — Independant biological Laboratory : *Bulletin.*

Japon.

FUKUOKA. — Kyushu University. Faculty of Engineering : *Memoirs*, M 614.
— Id. Faculty of science : *Mémoirs* (Serie A : *Mathematics;* Serie D : *Geology*).
— Id. Research Institute for applied Mechanics : *Reports.*
HIROSHIMA. — University : *Journal of Science* (Série A), J 775[A].
KAGOSHIMA. — University : *Memoirs of the faculty of Fisheries.*
KAWASAKI-SHI. — Geological Survey of Japan : *Bulletin.*
KYOTO. — Technical University. Faculty of industrial arts : *Memoirs (Science and technology).*
— University. Abuyama seismological Observatory : *Seismological Bulletin.*

— Id. College of Science : *Memoirs*, M 615.
— Id. Disaster prevention Research Institute : *Bulletin*.
— Id. Engineering Research Institute : *Bulletin; Technical Reports*.
— Id. Faculty of Engineering : *Memoirs*, M 615.
— Id. Institute of insect control : *Scientific insect control*.
— Id. Kamigamo geophysical Observatory : *Seismological Bulletin*.
— Id. Physical chemical Society of Japan : *The Review of physical chemistry of Japan*.
— Id. Research Institute for fundamental Physics : *Progress of theoretical Physics*.

MAEBASHI. — Gunma University. School of medicine : *The Gunma Journal of medical Sciences*.

NAGOYA. — University. Faculty of Science. Mathematical Institute : *Nagoya mathematical Journal*.
— Id. Medical School : *Nagoya medical Journal*.

OKAYAMA. — University : *Mathematical Journal*.

OSAKA. — University. Department of Mathematics : *Osaka mathematical Journal*.
— Id. Faculty of Engineering : *Technology Reports of the Osaka University*.
— Id. Institute of Polytechnics : *Journal*.

SAPPORO. — Hokkaidô University. Faculty of Engineering : *Memoirs*, M 616².
— Id. Faculty of Science : *Journal*, J 810¹ᴬ.

SENDAI. — Saito gratitude foundation. Saito Ho-on Museum : *Research Bulletin*.
— Tohoku University. Biological Institute. Hakkoda botanical Laboratory : *Ecological Review*.
— Id. Faculty of Engineering : *The technology Reports*, T 59.
— Id. Faculty of Science : *Science Reports of the Tohoku University* (1^rst^ Series : *physics, chemistry, astronomy*; 2^d^ Series : *geology*; 6th Series, *Tohoku mathematical Journal*, T 180), S 215 *bis*.
— Id. Institute of Geology and Paleontology : *Contributions; Short Papers*.
— Id. Research Institute : *Science Reports* (Série A : *Physics, Chemistry and Metallurgy*; Séries B : *Technology* (*the Reports of the Institute of high speed Mechanics*); Series L : *Biology*).

TOKUSHIMA. — University. Gakugei College : *Journal of Gakugei*.

TOKYO. — Association of the Research Institutes for tuberculosis of national Universities in Japan : **The Japanese Journal of tuberculosis**.
— Astronomical Observatory : *Annals*, A 880; *Bulletin of Solar phenomena; Reprints; Tokyo astronomical Bulletin*, T 181¹.
— Astronomical Society of Japan : *Publications*.
— Hitotsubachi Academy : *The Annals*.
— Institute of electrical Engineers of Japan : *The Journal*, J 818ᴬ.
— International Conference on theoretical Physics : *Proceedings*.
— Japan Academy : *Proceedings*, P 554¹.
— Mathematical Society of Japan : *Journal*.
— National hygienic Laboratory : *Bulletin*.
— National Institute of Health of Japan : *Japanese Journal of medical Science and Biology*.
— Ochanomizu University : *Natural science Report*.
— Rikkyô Daigaku : *Commentarii mathematici Universitatis Sancti Pauli*.
— Science Council of Japan : *Japanese Journal of Mathematics*, J 245 ter³. *Japanese Journal of Zoology*, J 245 quinter².
— Scientific Research Institute : *Journal*.

— Tokyo University of Education. Institute of optical Research : *Reports* (*Science of Light*).
— Tokyo University of Literature and Science : *Science Report of the Tokyo Bunrika Daigaku* (*Section C*), S 215 *bis*[A].
— Union of Japanese Scientists and Engineers : *Reports of Statistical application Research.*
— University of Tokyo. College of general education : *Scientific papers.*
— Id. Earthquake Research Institute : *Bulletin*, B 2360[1].
— Id. Faculty of Engineering : *Journal*, J 810[1].
— Id. Faculty of Science : *Journal* (*Sections I, II*), J 810[2].
— Id. Institute for infectioxs diseases : *The Japanese Journal of experimental Medicine*, J 245 *ter*[1A].
— Waseda University. The Casting Research Laboratory : *Reports.*
— Id. Faculty of Science and Engineering : *Memoirs*, M 615[A].

TSU CITY. — Mie Prefectural University. School of Medicine : *Mie medical Journal* (*the Journal of Mie medical College*).

URAWA. — Saitama University : *The science Reports.*

YOKOHAMA. — National University. School of Medicine : *Yokohama medical Bulletin.*

YOKUSAKA CITY. — Tokyo University of Fisheries : *Journal*

Liban.

KSARA. — Observatoire : *Annales*, A 885[1].
— Id. Service de climatologie : *Bulletin mensuel*, B 2034[1].

Malaisie.

SINGAPORE. — Malayan meteorological Service : *Frequency Tables and anemogram analysis; Summary of observations.*

Thaïland.

BANGKOK. — Royal Survey Department : *Report on the operations.*

Viêt-Nam.

NHA-TRANG. — Haut-Commissariat de France pour l'Indochine. Institut océanographique de l'Indochine : *Contributions; Rapports; Résultats des planches planctoniques.*

SAÏGON. — Centre national de recherches scientifiques et techniques : *Archives des recherches agronomiques et pastorales au Viêt-Nam.*

AFRIQUE.

Afrique Équatoriale française.

BRAZZAVILLE. — Direction des mines et de la géologie de l'A. E. F. : *Bulletin; Carte géologique de reconnaissance.*
— Institut d'études centrafricaines : *Bulletin; Mémoires.*

Afrique Occidentale française.

BAMBEY. — Voir **France** : NOGENT-SUR-MARNE.
DAKAR. — Gouvernement général de l'A. O. F. Direction des Mines : *Bulletin*.
— Id. Service géologique : *Rapport annuel*, S 307A.
— Institut français d'Afrique Noire : *Bulletin ; Instructions sommaires ; Mémoires ; Protection de la nature*.

Afrique Orientale portugaise.

LOURENÇO MARQUÈS (Mozambique). — *Moçambique. Documentario trimestrial.*

Algérie.

ALGER. — Institut Pasteur d'Algérie : *Archives*, A 2116³.
— Observatoire : *Publications*.

British East African.

NAIROBI. — Meteorological Department : *Summary of meteorological Observations*.

British West African.

LAGOS (NIGERIA). — British West African meteorological Services : *Annual summary of observations* (*Sierra Leone*); *Monthly weather Report* (*Gold Coast*, *Nigeria*, *Sierra Leone*).
— Id. Gold Coast meteorological Service : *Note*.

Cameroun.

DOUALA. — Institut français d'Afrique Noire. Centre du Cameroun : *Études camerounaises; Mémoires* (*Série sciences naturelles*).
YAOUNDÉ. — Service des mines du Cameroun : **Bulletin**; *Carte géologique de reconnaissance*.

Congo belge.

LÉOPOLDVILLE. — Service géologique : *Bulletin; Mémoires*.

Égypte.

CAIRO. — Egyptian Academy of sciences : *Proceedings*.
— Institut d'Égypte : *Bulletin*, B 1016.

Madagascar.

TANANARIVE. — Académie Malgache : *Bulletin*, B 2510.

— Service géologique : *Carte géologique.*
— Station agronomique du lac Alaotra. Service de la Recherche agronomique : *Recherche agronomique de Madagascar* (*Compte rendu*).

Maroc.

CASABLANCA. — *Maroc médical*, M 113.
RABAT. — Institut scientifique chérifien. Service de physique du globe et de météorologie : *Annales.*
— Service de la recherche agronomique et de l'expérimentation agricole : [*Publications*].
— Service géologique : *Notes et mémoires*, P 734^A et S 306^A.
TANGER. — Société des sciences naturelles et physiques du Maroc : *Travaux de l'Institut scientifique chérifien* (*Séries botanique; générale*).

Maurice (Ile).

PORT-LOUIS. — Royal Society of arts and sciences of Mauritius : **Proceedings.**

Tanganyika.

DODOMA. — Geological Survey Department : *Annual Report; Bulletin;* **Records.**
— Department of Lands and Mines. Geological Division : *Bulletin.*

Tunisie.

ARIANA. — Service botanique et agronomique de Tunisie : *Annales;* [*Publications*].
TUNIS. — Direction des travaux publics : *Annales des mines et de la géologie.*
— Id. Service des Mines, de l'Industrie et de l'Énergie : **Bibliographie géologique de la Tunisie**; *Carte géologique de la Tunisie:* **Notes du service géologique.**

Union of South African.

BLOEMFONTEIN. — **Navorsinge van die Nasionale Museum.**
CAPE OF GOOD HOPE. — Royal Observatory : *Annals of the Cape Observatory*, A 1194; *Report of H. M. Astronomer at the Cape of good Hope to the Secretary of the Amiralty*, R 424.
JOHANNESBURG. — Anglo-american corporation of South Africa limited : *Optima.*
— Transwaal and Orange free State Chamber of Mines : *The mining Survey.*
PRETORIA. — University of South Africa : *Calendar.*

AMÉRIQUE

Argentine.

BUENOS-AIRES. — Comision nacional de la energia atomica : *Publicaciones* (*Serie fisica; Miscelanea*).

— Ministerio de agricultura y ganaderia. Direccion general de investigaciones agricolas : *Revista de investigaciones agricolas.*
— Ministerio de industria y comercio de la Nacion. Empresas nacionales de energia. Combustibles vegetales y derivados : [*Publications*].
— Museo argentino de ciencias naturales « Bernardino Rivadavia ». Instituto nacional de investigacion de la ciencias naturales : *Revista* (*ciencias botanicas, geologicas, zoologicas*).
— Sociedad cientifica argentina : *Anales*, A 687.

EVA-PERON [LA PLATA]. — Universidad nacional. Facultad de ciencias fisico-matematicas : *Publicaciones* (*Revista*), U 113.
— Id. Observatorio astronomico : *Publicaciones* (*Circular, Serie astronomica*), P 800*bis*.

SAN JUAN. — Universidad nacional de Cuyo : **Acta Cuyana de ingenieria.**

Brésil.

RIO-DE-JANEIRO. — Academia brasileira de ciencias : *Anais*, A 748A.
— Biblioteca nacional : *Anais*, A 749.
— Instituto de oleos : [*Publications*].
— *Jornal de ciências.*

SAO PAULO. — Museu paulista : *Revista*, R 823.
— Universidade : *Guia: Indice bibliografico das publicacões.*
— Id. Biblioteca central : *Catalogo das publicacões periodicas: Catalogo das publicacões periodicas das instituicoes anexas e complementares.*
— Id. Faculdade de farmacia e odontologia : *Anais.*
— Id. Faculdade de higiene e saude publica : *Arquivos.*
— Id. Faculdade de medicina veterinaria : *Revista.*

Canada.

MONTRÉAL. — Association canadienne française pour l'avancement des sciences : *Annales de l'A. C. F. A. S.*, A 864A.
— Association des diplômés de polytechnique : *Revue trimestrielle canadienne.*
— Université : *Annuaire général*, A 1328.

OTTAWA. — Canadian Patent Office : *Record and Register of Copyrights and Trade Marks*, C 66.
— Department of mines and technical Survey : *Annual report.*
— Id. Geological Survey of Canada : *Bulletin; Mémoirs.*
— Dominion Observatory : *Contributions; Publications*, D 137.
— National Museum of Canada : *Bulletin*, C 532, G 249 et M 1327.

TORONTO. — Royal Canadian Institute : *Proceedings*, C 63.

VICTORIA. — Dominion astrophysical Observatory : *Contributions; Publications*, P 856.

Chili.

CONCEPCIÓN. — Sociedad chilena de quimica : *Boletin.*
— Sociedad de biologia : *Boletin*, B 465B.

SANTIAGO. — Universidad. Facultad de filosofia y educacion : *Investigaciones zoologicas chilenas.*

— Id. Facultad de medicina. Instituto de biologia « Juan Noe » : *Trabajos* (*Biologica*).
VALPARAISO. — Sociedad medica : *Revista medica de Valparaiso.*

Colombie.

BOGOTA. — Academia colombiana de ciencias exactas, fisicas y naturales : *Revista*, R 747[A].
— Ministerio de agricultura. Division de Investigacion : **Informacion tecnica.**
— Universidad nacional de Colombia : *Correo universitario; Semana universitario.*

Cuba.

LA HABANA. — Instituto del Radium : *Archivos cubanos de cancerologia.*
— Universidad : *Curso academico; Universidad de La Habana.*
— Id. Comision de extension universitaria : *Vida universitaria.*
— *Kuba, Revista de medicina tropical y parasitologia*, B 787 *bis*[1A].

États-Unis.

ALBANY. — University of the State of New York. N. Y. State Museum : *Bulletin*, B 2397 *bis; Circular.*
BALTIMORE. — Johns Hopkins University : *American Journal of Mathematics*, A 598.
BERKELEY. — University of California : *Publications in Botany; in Education; in Zoology*, U 149 et U 149[1].
— Id. Lick Observatory : Voir MOUNT HAMILTON.
BLOOMINGTON. — Indiana University. Goethe Link Observatory : *Publications.*
BOSTON. — American Academy of arts and sciences : *Officers and Committees; Proceedings*, P 500.
BOULDER. — University of Colorado : *Bulletin* C 106.
CAMBRIDGE. — Harvard astronomical Observatory : *Annual Report*, A 1714.
— Harvard College. Museum of comparative Zoology : *Annual Report of the Director*, A 1748; *Breviora; Bulletin*, B 2390.
— Harvard College Observatory : *Annals*, A 1192; *Harvard Reprint.*
— History of science Society : *Isis.*
CHICAGO. — Natural History Museum : *Annual Report*, A 1714[1]; *Fieldiana* (*Anthropology, Botany, Geology, Zoology*).
— *Bulletin of the atomic scientists.*
EASTON. — American chemical Society : *Chemical abstracts*, R 665 et C 309; *Journal* J 780.
— American Society of mechanical Engineers : *Applied mechanics Reviews.*
EUGENE. — Oregon state system of higher education : *Condon lectures.*
GENEVA. — Cornell University. N. Y. State agricultural experimental Station : *Annual Report*, N 142; *Bulletin*, N 158[A].
IOWA CITY. — State University of Iowa : *Studies in Engineering* (*Bulletin*), U 155[B].
LANCASTER. — American mathematical Society : Voir PROVIDENCE.
— American physical Society : *The Physical Review*, P 307
LINCOLN. — University of Nebraska. State Museum : *Bulletin.*
MINNEAPOLIS. — University of Minnesota. Astronomical Observatory : *Publications*, P 849[1A].

MORGANTOWN. — West Virginia University. Southern Appalachian botanical Club : *Castanea* (*Journal*).

MOUNT HAMILTON. — University of California. Lick Observatory : *Contributions*, C 992.

NEW HAVEN. — American astronomical Society : *The astronomical Journal.*

— Connecticut Academy of arts and sciences : *Memoirs*, M 615[2].

— Yale University : *Publications in Anthropology*, Y 4[1A].

NEW ORLEANS. — Tulane University of Louisiana : *Tulane Studies in Zoology.*

NEW YORK. — Academy of Sciences : *Annals*, A 1200; *Transactions*, T 371.

— American mathematical Society : Voir PROVIDENCE.

— American physical Society : Voir LANCASTER.

— American Society of mechanical Engineers. Voir EASTON.

— Viking Fund. Wenner-gren foundation for anthropological research : *Publications in Anthropology; Report on the Foundation's activities for the year...*

OAK RIDGE. — U. S. atomic energy Commission. Technical Information service : *Nuclear Science abstracts;* [*Publications*].

PHILADELPHIA. — Academy of natural sciences : *Monographs; Notulae naturae; Proceedings*, P 948.

— American philosophical Society : *Transactions*, T 258.

PRINCETON. — University Observatory : *Contributions*, C 997.

PROVIDENCE. — American mathematical Society : *Mathematical Reviews : Transactions*, T 252.

SAN FRANCISCO. — California Academy of Sciences : *Proceedings*, P 534.

STANFORD. — University : *Publications*, L 65.

— Id. Natural history Museum : *Microentomology*, M 839[B].

UPTON. — Brookhaven national Laboratory : *Brookhaven Symposia in Biology; Progress Report on Fission;* [*Publications*]; *Quarterly Progress Report.*

WASHINGTON. — Carnegie Institution. Department of terrestrial magnetism : *Annual Report of the Director*, D 131.

— Department of Agriculture : *Circular*, U 68 *bis*[2]; *Farmer's Bulletin*, U 78; *Technical Bulletin*, U 80[1].

— Id. Agricultural marketing service : *The agricultural situation.*

— Id. Soil conservation service : *Soil Conservation; Soil Survey.*

— Department of Commerce. Weather Bureau : *Monthly weather Review*, M 1269.

— Department of the Interior. Geological Survey : *Bulletin*, B 2046; *Professional Papers*, U 86; *Water Supply Papers*, W 7.

— Library of Congress : *Annual Report of the Librarian*, L 79.

— National Academy of Sciences : *Proceedings*, P 574.

— Id. National Research Council : *News Report; Organization and Members.*

— National science Foundation : *List of international and foreign scientific and technical meetings.*

— U. S. Naval Observatory : *Circular; Publications*, A 2464.

— Id. Nautical Almanac Office : *The american ephemeris and nautical Almanac*, A 584; *Astronomical papers*, A 2469.

— Smithsonian Institution : *Annual Report of the Board of Regents*, A 1674; *Smithsonian miscellaneous Collections*, S 381.

— Id. National Museum : *Annual Report*, R 553; *Bulletin*, B 2407; *Proceedings*, P 612.

YONKERS. — Boyce Thompson Institute for plant research : *Contributions; Professional paper.*

Mexique.

MEXICO. — Asociacion de ingenieros y arquitectos de Mexico : *Revista mexicana de Ingenieria y Arquitectura.*
— Sociedad mexicana de historial natural : *Revista.*

Pérou.

LIMA. — Academia nacional de ciencias exactas, fisicas y naturales : *Actas.*
— Biblioteca nacional del Peru : *Boletin*, B 441[1]; *Anuario bibliografico peruano.*
— Instituto de Ingenieros de minas del Peru : *Mineria.*
— Instituto nacional de investigacion y fomento mineros : *Boletin.*
— Sociedad de Ingenieros del Peru : *Ingenieria peruana* (*Informaciones y memorias*), I 169.
— Sociedad nacional de mineria y petrolos : *Boletin.*
— Universidad Major de San Marcos. Faculdad de ciencias biologicas, fisicas y matematicas : *Revista de ciencias*, R 721 *bis.*

Uruguay.

MONTEVIDEO. — Facultad de Ingenieria. Instituto de matematica y estadística : *Publicaciones.*
— Fundacion procardias : *Sistole.*
— Sociedad de biologia : *Archivos*, A 2267[A].

Vénézuéla.

CARACAS. — Asociacion venezolana para el avance de la ciencia : *Acta cientifica venezolana.*
— Colegio de ingenieros de Venezuela : *Revista*, R 803[1].
— Instituto nacional de nutricion : *Archivos venezolanos de nutricion;* [*Publicaciones*].
— Universidad central de Venezuela : *Anales*, A 696.
— Id. Faculté des sciences mathématiques et naturelles. Section de biologie : *Acta biologica venezuelica.*
MARACAÏBO. — Universidad del Zulia : *Gaceta universitaria ; Publicacions de la dirrección de cultura.*

OCÉANIE.

Australie.

ADELAÏDE. — The Institute of medical and veterinary science : *Annual Report of the Council.*
— University : *The australian Journal of experimental Biology and medical science*, A 2589[1].
BRISBANE. — University of Queensland : *Papers* (*Department of Botany, of Geology*).
SYDNEY. — Observatory : *Astrographic Catalogue.*
— Royal Society of New South Wales : *Journal and Proceedings*, T 390.

Hawaï.

HONOLULU. — Pacific science Association : *Information Bulletin.*

Indonésie.

BANDUNG. — Perhimpunan ilmu Alam Indonesia (Koninklijke Natuurkundige Vereniging) : *Madjalah ilmu Alam Untuk Indonesia* (*Indonesian Journal for natural sciences*) (anc. *Chronica naturae*), N 70.

BOGOR (BUITENZORG). — Kebun Raya Indonesia (Herbarium Bogoriense) : *Reinwardtia*, S 376.

— Id. Museum zoologicum bogoriense : *Treubia*, T 503 *ter*.

DJAKARTA (BATAVIA). — Kementerian Perhubungan Djawatan meteorologi dan geofisik (Meteorological and geophysical Service) : *Seismological Bulletin*, E 326; *Observations made at the Royal magnetic and meteorological Observatory*, puis *Observations made at Djakarta*, O 48; *Verhandelingen*, K 80.

— Organisatie voor Natuurwetenschappelijke Onderzoek in Indonesie (Organization for scientific Research) : *Journal for scientific Research in Indonesia ; Bulletin ; Observations made at secondary Stations ; Publication ; Seismological Bulletin; Verhandelingen.*

Nouvelle-Zélande.

AUCKLAND. — Pacific science Association : *Proceedings of the seventh Pacific science Congress.*

Philippines.

MANILA. — Department of agriculture and natural resources : *Popular Bulletin.*

— Id. Bureau of forestry : *Bulletin*, P 219[1]; [*Publications*].

QUEZON CITY. — Eighth Pacific science Congress of the Pacific Association and the fourth far-eastern prehistory Congress : *Abstracts of papers.*

— University. National Research Council of Philippines : *Bulletin.*



FIN DU TOME DEUX-CENT-QUARANTIÈME.

COMPTES RENDUS

DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

TABLES ALPHABÉTIQUES.

JANVIER — JUIN 1955.

TABLE DES MATIÈRES DU TOME 240.

I. — PARTIE SCIENTIFIQUE.

A

C

D

E

F

G

H

I

J

K

L

M

N

O

P

Q

R

S

T

U

V

W

X

Z

II. — PARTIE ACADÉMIQUE.

A

B

C

D

E

F

G

H

I

J

L

M

N

O

P

S

U

V



TABLE DES AUTEURS.

A

B

D

E

F

G

H

I

J

K

L

M

N

O

P

Q

R

S

T

U

V

W

X

Y

Z



GAUTHIER-VILLARS,
ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES
Paris. — Quai des Grands-Augustins, 55.

149433-56.